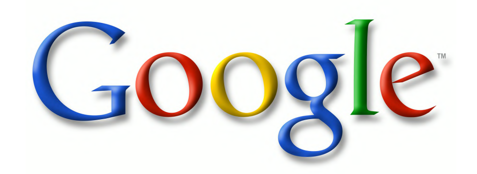
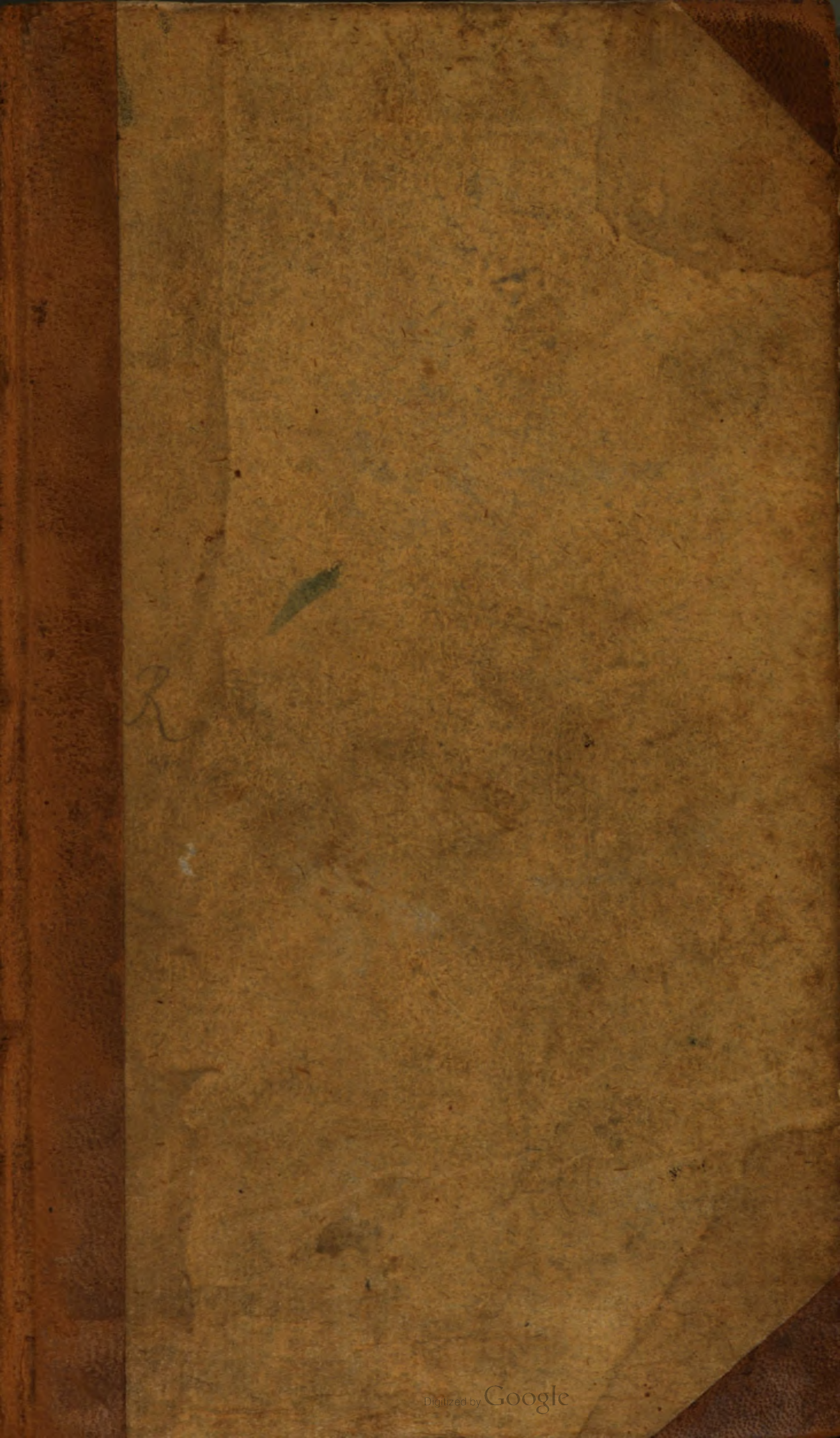
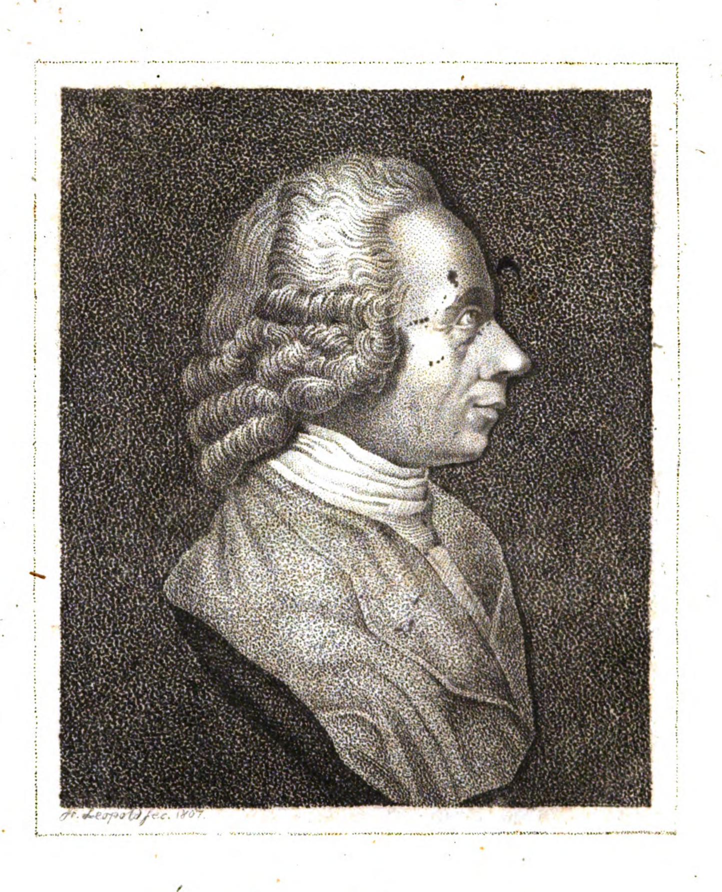

Google



m

Chemie misc.

Gehlen.



Joseph Priestley

Neues
allgemeines
Journal der Chemie.

Von

C. F. Bucholz, L. von Crell, Hermbstädt, Klaproth, J. B. Richter, J. W. Ritter, A. N. Scherer, J. B. Trommsdorff.

Herausgegeben
von

Adolph Ferdinand Gehlen,
Ehrenmitgliede der Gesellschaft Naturforschender Freunde in Berlin, und Correspondentem der Königl. Baierischen Akademie der Wissenschaften in München.

Sechster Band.

Mit dem Bildnisse Priestley's und zwei Kupfertafeln.

Berlin, 1806.
Bei Heinrich Frölich.

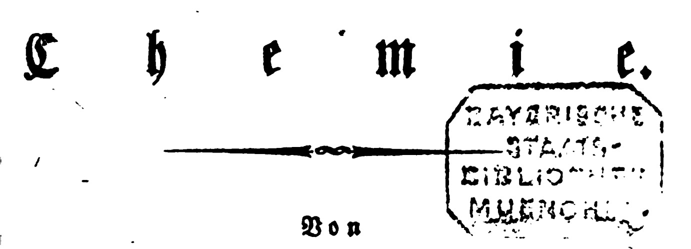
Neues

allgemeines

Journal

der

Chemie.



Von

C. F. Bucholz, von Crell, Hermbstädt,
Klaproth, J. B. Richter, J. W. Ritter,
A. N. Scherer, J. B. Trommsdorff,
A. F. Gehlen.

Sechster Band.

Sechstes Heft.

Mit dem Titelkupfer, Haupttitel und Nominal-
register zum sechsten Bande.

Berlin, 1806.
Bei Heinrich Frölich.

Neues allgemeines Journal der Chemie

Von

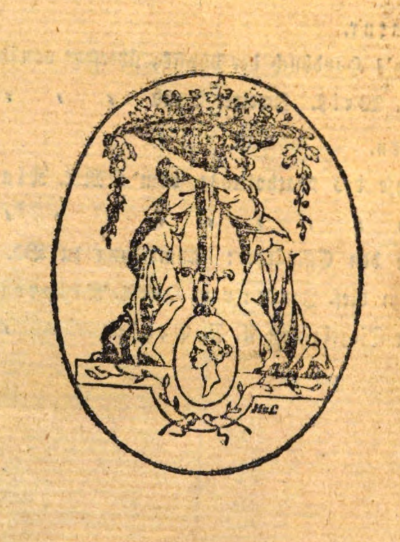
C. F. Bucholz, von Crell, Hermbstädt, Klaproth, J. B. Richter, J. W. Ritter, A. N. Scherer, J. B. Trommsdorff, A. F. Gehlen.

Sechster Band.
Erstes Heft.

Berlin, 1805.
Bei Heinrich Frölich.

ad academia

Inhalt.



Neues allgemeines Journal der Chemie.

Dritten Jahrganges Siebentes Heft.

Sechsten Bandes erstes Heft.

I. Abhandlungen.

I.

Ueber den rothgefärbten Schnee, den man auf hohen Gebirgen antrifft.

(Vorgelesen im Nationalinstitut d. 21. Pluv. 8.)

Von Ramond.

Uebersetzt 1) von A. F. Gehlen.

Es ist ein Zwanzig Jahre her, daß Saussüre, bei seiner Reise auf den Alpen, zuerst weit ausgedehnte Schneefelder beobachtete, die durch ein Pulver, dessen Ursprung er nicht auffinden konnte, roth gefärbt waren. Er sammelte dieses Pulver und die Versuche, denen er es unterwarf, vermehrten nur noch seine Ungewißheit. Es verhielt sich im Feuer, wie vegetabilische Substanzen, und doch konnte er, wie viele Nachsuchungen er auch darüber

1) Aus den Mémoires de l'Institut national des sciences et arts. Sciences mathématiques et physiques. Tome Vème, Paris an XII. P. 417 – 422.

A 2

anstellte, nicht die Pflanze entdecken, von welcher es herrührte. Dieser letzte Umstand hatte selbst so großen Einfluß auf seine Meinung, daß er Anfangs geneigt war, dieses Pulver als das Product einer besondern Verbindung irgend einer aus dem Schnee abgeschiedenen Erde mit der Luft und dem Lichte, das in den hohen Regionen so reichlich ausgegossen ist, anzusehen; nachher kam er auf den Gedanken zurück, den die Analyse desselben in ihm geweckt hatte. Er sah es als den Samenstaub irgend einer, vielleicht cryptogamischen, Pflanze an, und in dieser Meinung wurde er besonders durch seine Reise auf den Mont-Blanc bestärkt, als er, bei der Uebersicht aller diese Erscheinung begleitenden Umstände, bemerkte, daß man den rothgefärbten Schnee nur auf einer unveränderlichen Höhe der Alpen und in einer bestimmten Jahreszeit anträfe: erstere war die, wo es eine große Menge Alpengewächse gab und letztere, wenn die meisten Keime befruchtet sind; und daß endlich auf jenen Spitzen des Mont-Blanc, wo es weder Pflanzen giebt, noch wo je Frühling ist, nur ganz reiner Schnee vorhanden war. Uebrigens wünschte er eifrig, daß man untersuchen mögte, ob nicht auf andern großen Gebirgsketten dieselbe Erscheinung unter gleichen Umständen vorkäme.

Ich habe seinen Wunsch erfüllt. Diesen rothen Schnee fand ich auch auf den Pyrenäen, und wiewol meine Beobachtungen mich zu Resultaten geführt haben, die von den seinigen sehr abweichen, so habe ich doch fast Nichts seiner Erzählung der Thatsachen hinzuzufügen, die er mit der ihn auszeichnenden gewissenhaften Genauigkeit beschrieben hat.

Wie der berühmte Beobachter der Alpen, so fand auch ich diesen Schnee nur auf einer Höhe von 2000 bis 2400 Meter, während des Frühlings der Gebirge und bei starkem Thauwetter. Dann sieht man, jedoch nur in einigen Regionen, die Furchen, welche das Thauwasser in dem Schnee zieht, sich schwach rosenroth färben, welche Färbung stärker wird, wo mehrere solche Furchen zusammenfließen und in den Senkungen, wo viele Gerinne das Pulver, welches sie färbt, absetzen, bisweilen in Carminroth übergeht. Ich sammelte von diesem Schnee und ließ ihn von selbst aufthauen. Das Thauwasser wurde schnell helle und das rothe Pulver senkte sich in dem Gefäße zu Boden. Auf diese große Schwere, die den Gedanken an einen vegetabilischen Staub, der wesentlich leichter als das Wasser ist, entfernt, ist Saussure ohne Zweifel nicht aufmerksam gewesen; sie ist aber auch der einzige Character, der seinen übrigen Eigenschaften nicht entspricht. Sobald als man es auch nur etwas erhitzt, dunstet es einen Geruch aus, der bald dem des Opium, bald dem der cichorienartigen Gewächse ähnlich ist; bei stärkerer Hitze blähet es sich auf und verbrennt nach Art vegetabilischer Substanzen, wobei es den ihnen eigenen Geruch verbreitet.

Bis soweit dienen meine Erfahrungen zur Bestättigung von Saussure's Meinung. Es blieb mir nun auszumitteln übrig, ob an den Orten, wo ich dieses rothe Pulver bemerkt hatte, mir nichts über seinen Ursprung Auskunft gäbe.

Ich beschäftigte mich damahls mit Untersuchung der Gewächse auf den Pyrenäen: sieben Jahre habe ich mit

dieser Arbeit zugebracht. Ich sammelte 1500 bis 1800 Species, die ich sorgfältig untersuchte; und ich kann nun versichern, daß ich keine einzige angetroffen, deren Blüthenstaub durch seine Farbe und zureichende Menge den Bedingungen jener Erscheinung genügt hätte.

Auf der andern Seite aber sagt Saussure, der Anfangs den Ursprung dieses Pulvers im Mineralreiche suchte, aus: daß der rothe Schnee nie von irgend einer Gebirgsart beherrscht würde, von welcher er herstammen könnte, und hier weichen meine Resultate von den seinigen ab. Das erste Mahl, als ich denselben beobachtete, es sind 7 Jahre her, befand ich mich in einer granitischen Gegend: der Schnee war durch das Aufthauen von den Felsen, an denen er gesessen hatte, abgegangen; aber es blieben sichtbare Spuren der vorigen Berührung zurück und am Ursprunge aller der Rinnen, welche das rothe Pulver führten, fand ich sehr dunkelrothe Körner, von denen offenbar die Farbe herrührte. Wie groß war meine Verwunderung, als ich, bei näherer Betrachtung, darin Glimmerschuppen erkennen mußte, die in einem Zustande von besonderer Zersetzung begriffen waren. Nicht in einer bloßen Oxydation des darin befindlichen Eisens bestand diese, sondern in einer Umbildung der ganzen Substanz zu einer rothen, aufgequollenen, pulverigen Materie. Bei einer großen Anzahl von Schuppen war diese Metamorphose vollständig, bei andern fand sie nur auf der Oberfläche Statt. Ich suchte vorzüglich diese letztern aus und schabte das Pulver, womit sie bedeckt waren, ab. Dieses war nun wirklich dasjenige, welches den Schnee färbte, und diese Substanz,

deren mineralischer Ursprung sich zur Stelle selbst darthat, zeigte mir nun ganz die Beschaffenheit einer vegetabilischen.

Im folgenden Jahre fand ich den rothen Schnee in den Gebirgen wieder, die aus Glimmerschiefer bestanden. Seitdem habe ich ihn oft angetroffen und immer auf Plätzen, wo Glimmer im Ueberfluß war. Ein einziges Mahl schien dieses, so wohl begründete, Factum sich zu verläugnen, um mir die Ueberraschung der unerwartetsten Bestättigung zu gewähren. Ich bestieg den Mont-Perdu und fand, ganz umgeben von Gebirgen der dritten Formation, den Schnee, der den Gletscher Tuque Rouge bedeckte, roth gefärbt. Dieselbe Erscheinung, sprach ich zu mir, sollte die hier eine andere Ursache haben?.... Ich untersuche die Gebirgslager: aller Sandstein war mit kaum sichtbaren Glimmerschüppchen durchsäet. Endlich, so reichte die Abwesenheit des Glimmers allein hin, um zu erklären, warum Saussure keinen rothen Schnee auf der Spitze des Mont-Blanc antraf; er sagt uns selbst (und er hatte nicht Acht darauf, das Band zwischen dieser Thatsache und derjenigen, die uns beschäftigt, wahrzunehmen), er sagt uns, daß der Granit auf dieser Spitze gänzlich ohne Glimmer sey.

Uebrigens ist dieser letzte Beweis zum Ueberflusse. Ich habe bereits ahnen lassen, daß die Entstehung des rothen Pulvers die Mitwirkung gewisser Umstände erfordere, die nur in der mittlern Region der Gebirge sich sämmtlich vereinigt finden. Saussure hatte dieses als eine Nebenstütze seiner Meinung benutzt: für die meinige aber ist es von der höchsten Wichtigkeit. Nicht bloß Glimmers

bedarf es: auch gewisser Epochen, gewisser Temperaturen, dieses Grades von Oxydation des Schnees, dieser Stärke in der Thätigkeit der bestimmenden Ursachen jener Erscheinung; es sind gerade diese Jahrszeit und diese Oerter nöthig, wo die Elemente mit der höchsten Energie neue Verbindungen einzugehen streben. In jenen übermäßigen Höhen, wo diese Kräfte in einem ewigen Winter erstarren, ist die Natur, jene Erscheinung hervorzubringen, eben so wenig im Stande, als in niedrigen Gegenden, wo eben diese Kräfte in der Arbeit einer unaufhörlich erregten Fruchtbarkeit erschlaffen. Es ist dazu, ich wiederhole es, diese Art von besonderem Klima erforderlich, wo der Frühling, seine kurze Dauer durch den größern Einfluß überwiegend, ein Heerd für neue Gestaltung ist, in welchem alle Kräfte, sonst nur einzeln thätig, sich concentriren. Auf den Pyrenäen, wie auf den Alpen, ist es eine mittlere Höhe, ist es der Zeitpunkt des Solstitiums, der Augenblick, da die Winde aus Afrika die Gebirgsgipfel bestreichen und die Temperatur der Atmosphäre plötzlich so hoch bringen, wie sie bei uns im Sommer ist. Dann erwachen alle Kräfte der Natur und alle entfalten sie sich zugleich; der Schnee rollt in Lavinen herab und löst sich in Ströme auf; die härtesten Felsen scheinen sich zu erweichen und aufzulösen; die verblichenen Rasen begrünen und bedecken sich mit Blumen; das ganze Ansehen der Gebirge ändert sich in einigen Tagen, einigen Stunden, und in diesem kurzen Zeitraume, wo die Luft und die Erde mit Erscheinungen schwanger gehen, wächst die Energie jeder einzelnen Thätigkeit durch die aller.

Daß unter solchen Umständen in den Elementen der

Körper sich neue Tendenzen offenbaren, so viele, gleichzeitig in Thätigkeit gesetzte, Verwandtschaften sonst unbeobachtete Verbindungen bilden können: wird kein Beobachter von Gebirgen als unwahrscheinlich bestreiten; und, wenn ich über die eben erzählten Erscheinungen mich offen erklären darf, die Verwandlung des Glimmers in ein Pulver, welches die Charactere vegetabilischer Producte zeigt, scheint mir ein weites Feld für die Betrachtung der Mittel zu öffnen, welche die Natur anwendet, um den Molëculen des rohen Stoffs die organische Form aufzudrucken, und die lebenden Wesen für den Tribut zu entschädigen, den sie durch ihre Auflösung dem Tode bezahlen.

2.

Chemische Untersuchung eines diabetischen Harnes.

Von J. A. L. W. Sorg,

Doctor und Professor der Chemie zu Würzburg.

Der Kranke, der den Harn zu dieser Untersuchung lieferte, lag im Juliushospitale dahier im Jahre 1801 an der Harnruhr darnieder, und ward von unserm Professor der Klinik, Herrn Medicinalrath Thomann, behandelt. Die Krankengeschichte, die mein Freund, Herr Dr. Grach in Trier, niederschrieb, befindet sich in Thomann's Anna-

len. [1]) Ebendaselbst ist auch bereits diese chemische Untersuchung abgedruckt, indessen glaube ich denn doch, daß ihre Aufnahme in diesem Journale nicht überflüssig sey.

Die Menge des zur chemischen Analyse bestimmten diabetischen Urins betrug, nach hiesigem Maße, 7 Maß, und wog genau 7616 Grammen.

Der frische Urin war strohfärbig, hell, und ungetrübt; der Geschmack entdeckte nur wenig Zucker. Der dem Normal-Urine im gesunden Zustande des Menschen eigene Riechstoff fehlte ihm gänzlich; dafür näherte sich solcher, obgleich wenig, doch deutlich dem des Honigs. Jene Quantität ward bei gleichmäßigem Feuer im Wasserbade, um das Anbrennen beim Eindicken zu verhüten, bis auf 2 Kilogrammen, 145 Grammen abgedampft. In diesem Zustande war nun der Geschmack auffallend süß und sowol Geruch, als Farbe desselben, ganz jenen des Meths gleich; dabei entwickelte sich etwas Ammonium. Beim fernern Abdampfen verlor sich dieses bald wieder. Das Wasser des Bades hatte jetzt immer die Temperatur des Siedepunktes, und doch ging, mit zunehmender Viscidität des Harns, das Verdunsten sehr langsam. Dies ward so lange unterhalten, bis der Harn, seines Wasserantheils und mit ihm seiner Fließbarkeit größten Theils beraubt, in eine äußerst zähe Masse übergegangen war, die 430 Grammen wog. Diese wurden mit 435 Grammen Salpetersäure, die durch eine, ihrem Gewichte gleiche, Quantität Wassers ver-

1) Siehe J. N. Thomann's Annalen der klinischen Anstalt in dem Juliushospitale zu Würzburg für das Jahr 1801 mit 1 illum. Kupfer. Arnstadt und Rudolstadt 1805. 8. S. 165 — 183.

dünnt war, in einem vorgerichteten Woulfischen Apparate, dessen Gasleiter unter Wasser gesperrt war, einem allmählig bis zur Siedhitze des Wassers, und noch darüber, steigenden Feuersgrade geraume Zeit ausgesetzt. Die Salpetersäure ward in verschiedenen Zwischenräumen nach und nach beigemischt. Bald im Anfange der Destillation, da nur noch wenig tropfbare Flüssigkeit in die Vorlage übergetreten war, entwickelte sich unter Aufwallen und Schäumen der Masse, wie gewöhnlich, eine beträgtliche Menge Gas. Nachdem die Entweichung desselben beendigt war, wurde der Gas-Recipient abgehoben, und es fand sich bei der Untersuchung, daß das entwickelte Gas etwa aus $\frac{5}{6}$ Stickgas und $\frac{1}{6}$ Salpetergas bestand. Das Ganze wurde nun noch einige Zeit einem hinlänglichen Feuersgrade ausgesetzt, bis die Masse in der Retorte anfing, beinahe trocken zu werden. In die Vorlage war eine wasserhelle Flüssigkeit übergegangen, die sich schon durch den Geruch als wässerige unvollkommene Salpetersäure darstellte, und auch bei der chemischen Prüfung sich als solche verhielt. Der Rückstand in der Retorte hatte um $\frac{1}{3}$ am Umfange zugenommen, im Verhältnisse zu dem Raume betrachtet, den die viscose Masse vor ihrer Vermischung mit der Salpetersäure einnahm. Die Farbe des Rückstandes war dunkelbraun, und die Consistenz desselben von der Art, daß die Retorte mußte gesprengt werden, um ihn ferner zu untersuchen. Dieser Rückstand ließ sich vollkommen wie Wachs schneiden, und hatte durchaus das Ansehen eines Bienenrooses (einer Honigwabe). Das Ganze zerfiel überhaupt schon dem Aeußern nach in zwei ganz verschiedenartige Theile; der eine glich, wie gesagt, der Structur nach, dem zelli-

gen Wachsbaue jener Insecten, und schloß auch, wie dieser, eine eigene dicke Flüssigkeit in sich. Was von der flüssigen Masse nicht genau aus den Zellen abgesondert werden konnte, wurde mit destillirtem Wasser ausgeschieden und dem Uebrigen beigemischt. Der Rückstand nach der Destillation war demnach in 2 Theile zerfallen, deren jeder einer besondern Untersuchung bedurfte. Der flüssige Antheil hatte noch immer seinen methähnlichen Riechstoff nicht verloren; der Geschmack aber war jetzt eben so sauer als vorher süß, und das eingetauchte Lackmuspapier ward auf der Stelle stark geröthet. Das Gewicht desselben betrug 400 Grammen (das beigemischte reine Wasser mitgerechnet). Zu fernern Versuchen theilte ich nach dem Filtriren die Flüssigkeit in 2 Theile A und B und den einen davon: A wieder in vier Unterabtheilungen: α, β, γ, δ, jede zu 50 Grammen.

Zur erstern α ward von der gesättigten Auflösung des salpetersauren Baryts gemischt: es entstand sogleich ein gelbweißer Niederschlag. Es wurde mit dem Zugießen in verschiedenen Zwischenräumen, nach erfolgter jedesmaliger Aufhellung der Flüssigkeit, so lange fortgefahren, bis die letzten Tropfen der salzsauren Barytauflösung keine Spur von Niederschlag mehr zeigten.

Die zweite β wurde mit in Wasser aufgelöstem Kali vollkommen gesättigt, so, daß sie eingetauchtes Lackmuspapier nicht mehr röthete.

Die dritte γ wurde mit flüssigem Natron zu gleichem Sättigungspunkte gebracht. Beide β und γ blieben indessen auch nicht ungetrübt, nur war des salzigen Nieder-

schlages weniger; bei der Anwendung des in Wasser aufgelösten reinen Kalkes aber erfolgte, wie bei a, in der vierten Abtheilung d ein reichlicher Niederschlag, in mehreren Zeitzwischenräumen. Die erste und vierte Abtheilung a, d wurden hierauf durchgeseihet, jeder Rückstand mit einer angemessenen Menge reinen Wassers ausgesüßt, und dann getrocknet. Bei der nähern Untersuchung dieser Niederschläge sprach sich bei dem in der Abtheilung a entstandenen Niederschlage ganz der Character des sauerkleesauren Baryts aus; eben so bestimmt bei dem in der Abtheilung d erfolgten Niederschlage, der des sauerkleesauren Kalkes.

Es war überhaupt im vorliegenden Falle nach beendigter Destillation leicht zu bestimmen, daß, so gewiß der erste Oxydationsgrad der Zuckermaterie und die damit gesetzte Umbildung in Aepfelsäure überschritten, der letzte — der Uebergang in Essigsäure — noch nicht erreicht sey, nur Weinstein= oder Sauerkleesäure der Gegenstand unserer Untersuchung seyn müsse. Auch diese Alternative war bald gehoben durch die Anwendung der salzsauren Schwererde-Auflösung bei der Unterabtheilung a, denn obgleich beide Weinstein= und Sauerkleesäure, mit dem Baryt in Wasser schwerauflösliche Salze bilden, so ist denn doch die Verbindung des Baryts mit Weinsteinsäure, bei einem Ueberschusse der letztern, bekanntlich einigermaßen im Wasser auflösbar; allein dies war der Fall hier nicht, obschon der Zusatz der salzsauren Barytauflösung zuerst nur tropfenweis und in verschiedenen Zeiträumen, also im Anfange bei allerdings großem Ueberschusse der Säure, geschah; sondern alles verhielt sich so, wie man die Erscheinungen

beim Niederschlage des sauerkleesauren Baryts zu sehen, gewohnt ist. Einige nach dem Niederschlage gebildete Krystalle wurden mit reinem Wasser gekocht, wobei sie einen undurchsichtigen Staub absetzten, und nach dem Erkalten wieder Spuren von Krystallisation zeigten: gerade wie es dem sauerkleesauren Baryt eigen ist. Eben so zeigte der in der Unterabtheilung δ entstandene Niederschlag deutliche Anzeigen auf Sauerkleesäure; denn ein Theil davon wurde mit reinem Wasser, und dann mit Alkohol, vom anhängenden Extractivstoffe möglichst gereinigt, und hierauf im Feuer verbrannt. Die zurückbleibende Kalkerde war weiß, ohne Kohlenantheil. Es ist aber ein vorzügliches Kennzeichen, wodurch sich die Sauerkleesäure von der Weinsteinsäure unterscheidet, daß diese beim Verbrennen den feuerbeständigen Kalk, mit dem sie in Verbindung war, gekohlt zurückläßt, jene nicht.

Die zwei übrigen Unterabtheilungen (β, γ) wurden zur langsamen Verdünstung zurückgestellt. Auch nach Verlauf einiger Monate waren nur wenig regelmäßige Krystalle in beiden Abtheilungen zu sehen; gleichwol war der Boden der Abrauchschale mit einer mehr pülverigen Salzmasse stark belegt. Die einzelnen, hier und da bemerkbaren, Krystalle kamen in dem sauerkleesauren Kaliantheile mehr der prismatischen, in dem mit Natron gesättigten aber der cubischen, Structur nahe. Die aus der Verbindung der Sauerkleesäure mit Kali entstandene Salzmasse wurde aus ihrer Mutterlauge herausgenommen, sowol mit reinem Wasser als mit Alkohol abgewaschen, in einer hinlänglichen Menge reinen kochenden Wassers aufgelöst, und

mit Sauerkleesäure übersättigt. Schon während des Beitritts der Säure, noch mehr nach dem Abdampfen und Erkalten bildeten sich nun regelmäßige Krystalle von der bekannten Form des gemeinen Sauerkleesalzes. Die in der Unterabtheilung γ entstandene Salzmasse lieferte beim Durchglühen reines Natron.

Da die vom Filter abgelaufene Flüssigkeit der Unterabtheilung δ noch das eingetauchte Laccmuspapier röthete, obschon das Kalkwasser keinen Niederschlag mehr hatte bewirken können, so schloß ich auf etwa vorhandene Aepfelsäure, die sich auch, zugleich mit der Sauerkleesäure, möge gebildet haben. Ich sättigte demnach die freie Säure vollkommen durch kohlensauren Kalk. Die Flüssigkeit wurde nun wieder durchgeseihet, abgedampft und mit Alkohol gemischt, wodurch ein beträgtliches Gerinnen derselben bewirkt ward, wie dies dem äpfelsauren Kalke eigen ist.

Ich bemerke hier, was auch ohne Erinnerung vorliegt, daß die Absicht im Anfange dieser Untersuchung war, zu bestimmen, ob der gegebene diabetische Urin Zucker in sich enthalte? Und in welcher Menge? Da dieser gleich im Anfange der Versuche sich vorfand, so hoffte ich die Menge desselben am besten durch den Proceß der Oxydation des Zuckers, und durch die dadurch erhaltene Säure bestimmen zu können: daher die Behandlung des eingedickten Harns mit Salpetersäure.

Ueberzeugt von der Gegenwart der durch den Oxydationsproceß aus dem Zucker gebildeten Sauerklee- oder Zuckersäure durch das Verhalten der vier Unterabtheilungen (α, β, γ, δ), der Abtheilung A wandte ich nun die

Abtheilung B dazu an, um die Quantität der gebildeten Sauerkleesäure zu bestimmen, und vermittelst dieser die Menge des im diabetischen Harne enthaltenen Zuckers. Ich weiß wohl, daß dieses Verfahren einigen Schwierigkeiten ausgesetzt ist, allein, da ich wässerige Salpetersäure anwandte, so wurden jene doch größten Theils beseitigt. Denn obschon nach Scheele's Versuchen [2]) auch bei der Behandlung des thierischen Leimes, Eiweißes, Eydotters und anderer thierischen Theile, mit rauchender Salpetersäure, sich sowohl Sauerklee- als Aepfelsäure bildet, so findet dies doch nicht Statt, wie auch Scheele bemerkt, wenn man bei diesen Versuchen wässerige Salpetersäure anwendet. Daher konnte ich die Menge der gebildeten Zuckersäure immerhin als einen ziemlich sichern Maßstab annehmen, um darnach die Quantität des dem diabetischen Urine eigenen Zuckers zu ermessen.

In dieser Absicht goß ich zu der zweiten Abtheilung B der nach der Behandlnng mit Salpetersäure von dem festen Theile getrennten Flüssigkeit, die, wie die erste Abtheilung A, 200 Grammen betrug, so lange reines Kalkwasser, bis, nach vorhergegangener jedesmaliger Aufklärung der Flüssigkeit, kein weiterer Niederschlag mehr erfolgte. Die Flüssigkeit wurde nun nach einiger Ruhe durchgeseiht, der Rückstand auf dem Seihepapiere, um ihn von fremdartigen Theilen zu reinigen, sowohl mit Wasser, als auch zuletzt mit Alkohol ausgesüßt und getrocknet. Sein Gewicht betrug genau 20,739 Grammen.

Es

2) Crell's chem. Annal. für das Jahr 1785 Bd. 2. S. 201.; Hermbstädt's Sammlung seiner Schriften Bd. 2. S. 385.

Es ist bekannt, daß der sauerkleesaure Kalk — der eben bereitete Niederschlag — nach dem Trocknen aus 0,48 Theilen Sauerkleesäure, 0,46 Theilen Kalk und 0,06 Krystallisationswasser bestehe. Demnach wieß das Gewicht unsers Niederschlages = 20,839 Grammen auf eine Menge von 13,25 Gramm. freier Zuckersäure in der Abtheilung B hin.

Nach **Bergmann's** [3]) Erfahrung aber gab eine Unze Zucker, bei der Behandlung mit Salpetersäure, nicht mehr, als 1 Drachme und 49 Gran Zuckersäure. Da nun in unserm gegebenen Falle die Menge der erzeugten Zuckersäure in der einen Hälfte B 13,525 Grammen, im Ganzen also, den beiden Abtheilungen A und B, 27,5 Grammen betrug, so würde der, in der ganzen zur Untersuchung bestimmten Quantität des diabetischen Urins befindliche, Zuckerantheil auf beiläufig 120 Gramm. oder 5 Unz. etwa zu setzen seyn.

Hat diese Reihe von Versuchen, über die Gegenwart und die Menge des reinen Zuckers in dem untersuchten Harne, einigen Werth an sich, so glaube ich, daß die über den andern Theil der nach der Behandlung mit Salpetersäure zurückgebliebenen, dem rohen Wachse ähnlichen, Masse angestellten Versuche noch weit eher einige Aufmerksamkeit verdienen.

Ich habe bereits oben erwähnt, daß nach dem Destillationsprocesse mit der Salpetersäure der Harn sich in zwei verschiedenartige Theile gesondert habe: einen flüssigen

3) S. Torberni Bergmann Opuscula physica et chemica Vol. I. pag. 151 et seq.

dessen Untersuchung bereits hinter uns liegt, und einen consistenten, der, wie bemerkt, dem Wachse gleich sich schneiden ließ und, durch das Aufwallen und Entweichen des Gas, häufige Zellen in sich schloß. Die äußere Rinde war leicht brüchig, nach innen war die Masse etwas weicher und flexibel; sie wog 218 Grammen.

Die eben erwähnten äußern Charactere ließen mich vermuthen, daß vorzüglich Gallerte, oder Eiweiß, oder auch beide zusammen die Bestandtheile dieses Rückstandes seyn mögten. Einige Grammen hiervon, dem freien Feuer ausgesetzt, bläheten sich stark auf, und verkohlten sich, ohne Flamme zu fangen, unter Verbreitung eines widrigen, stinkenden Geruchs. Die übrige Masse ließ ich, klein zerschnitten, in einer hinlänglichen Quantität reinen Wassers einige Stunden lang sieden, und dann durchseihen. Die durchgelaufene Flüssigkeit war stark braun gefärbt und etwas klebend. Ein Theil dieser Flüssigkeit hinterließ beim Verdampfen einen wahren, durch Extractivstoff stark gefärbten, thierischen Leim; getrocknet war sein Gewicht gleich 19,3 Grammen. Dem andern Theile der Flüssigkeit mischte ich Tannin bei, wodurch ein beträgtlicher Niederschlag bewirkt wurde; dies wiederholte ich einige Mahl, bis keine Veränderung sich weiterhin zeigte. Das dadurch entstandene Magma löste sich in Wasser nicht wieder auf. Die in siedendem Wasser unauflösliche, auf dem Filter zurückgebliebene, Masse machte, sowohl dem Umfange als dem Gewichte nach, bei weitem den größten Theil aus; durch das Kochen hatte sie von ihrer Farbe beträgtlich verloren, und war blaßgelb geworden. Nach mäßigem Trocknen wog sie 143,7.

Einen Theil davon ließ ich hierauf noch mit einer schwachen Kalilauge kochen, wodurch die Masse nicht nur erweicht wurde, sondern auch zum Theil sich auflöste. Einige Stückchen derselben zeigten im freien Feuer ganz die bereits bei der Untersuchung des Gallerteantheils erwähnten Phänomene. Ganz getrocknet hatte sie ein Drittel ihres Gewichtes verloren und war an den Kanten halb durchscheinend; überhaupt verhielt sich dieser Theil des Rückstandes ganz als Eiweiß.

Ich habe bisher absichtlich die mit andern Quantitäten dieses diabetischen Urins angestellten Versuche zurückgesetzt und bemerke hier nur im Vorbeigehen, daß derselbe rücksichtlich seines Ueberganges in die geistige und saure Gährung unter bestimmten Umständen, seines geringen Gehaltes an phosphorsauren Salzen und des Mangels an Harnstoff und Harnsäure, die nämlichen Resultate geliefert habe, die auch von Rollo, Cruikshank, Nicolas, Geudeville [4]) u. a. bemerkt wurden.

Ich glaube, daß es zur richtigen Beurtheilung und Ansicht dieser Krankheit allerdings diene, wenn man in vorkommenden Fällen den diabetischen Harn nicht bloß rücksichtlich seines Gehaltes an Zucker untersucht, sondern vorzüglich die Gallerte und das Eiweiß, die in unserm Falle so reichlich sich vorfanden, berücksichtiget; ich bemerke hier im Voraus, daß ich bei einer Harnruhrkranken, die ich als Arzt behandelte, keine Spur von Zucker, wohl

4) M. s. dieses Journal Bd. 1. S. 343 u. f.

aber das Eiweiß noch weit reichlicher, als in der vorliegenden Untersuchung, in dem Harne derselben fand.

Es ist hier der Ort nicht, in wieferne ich bloß die chemische Analyse des diabetischen Harnes liefere, die bei der Uebersicht der chemischen Untersuchungsresultate sowohl, als bei der Ansicht der Krankheit sich vordrängenden Bemerkungen, zu verfolgen; allein nur so viel will ich berühren, daß, durch fernere etwanige Versuche über diesen Gegenstand, sich vielleicht die häufige Absonderung des Eiweißes und der Gelatina als der den gesammten Diabetesarten gemeinsame characterische Ausdruck aussprechen, daß die Gegenwart oder der Mangel des Zuckers vielleicht mit gewissen andern Verhältnissen des kranken Organismus — z. B. der Stufe des Alters, und der mit diesem gesetzten Reproduction (die Kranke, von der ich am Ende sprach, befand sich bereits in einem Alter von etlichen und siebenzig Jahren, da sie am einfachen Diabetes litt), in Verbindung stehen mögte. Ueberhaupt erscheinen in dieser Krankheit die animalischen Functionen in die Sphäre des Vegetationsprocesses der Pflanze herabgesunken; dort bildet sich Phosphor, das Höchste des Animalismus, hier der Zucker; das Thier lebt in seiner innern Energie, die Pflanze macht ihre Ansätze nach außen und druckt ihr inneres Leben vorzüglich in ihren mannigfaltigen Fruchtproductionen aus. In dem am Diabetes kranken Organismus druckt sich vorzüglich der höchste Grad der Schwäche des irritabeln Systems, und der Absatz der zur Reproduction bestimmten Stoffe nach außen unverkennbar aus; der Harn des gesunden Thierkörpers bietet phosphorsaure Verbindungen und Harnsäure, nebst Harnstoff — die Producte des eigenen innern Lebens die-

ser Organe — dar; an deren Stelle treten im Harne dieser Kranken die Producte einer niedern Organisation: Schleim, Zucker, Gallerte, Eiweiß, u. s. w. hervor. [5])

5) Was der Herr Verf. uber den in der Harnruhr öfter sich zeigenden Eiweißgehalt des Urins vermuthet, kann ich aus vielfältigen Untersuchungen Rose's bestättigen, in Hinsicht welcher es zu wünschen wäre, daß es ihm nicht an Gelegenheit und an Muße fehlen mögte, sie zu vollenden und zu ordnen. Er fand dergleichen Urin theils mit sehr großem Eiweißgehalt, in der Hitze ganz gerinnend, ohne zuckerigen Bestandtheil; aber mit Harnstoff; theils mit weniger Eiweiß, das in der Hitze sich ausschied, worauf, nach dem Durchseihen, die Flüssigkeit beim Verdunsten die zuckerige Materie zurück ließ; theils, und wol am öftersten, bloß die letztere enthaltend, ohne Eiweiß. In so fern man die Gegenwart des letztern nach dem erfolgenden Gerinnen zu beurtheilen pflegt, der Hr. Verf. aber von dieser Erscheinung, bei dem vorgenommenen Abdampfen des von ihm untersuchten Urins, nichts erwähnt, wäre ich geneigt, jene zuckerige Substanz nicht als eine aus Zucker und Eiweiß bestehende, sondern als eine einfach gemischte anzusehen, als eine, den thierischen Character an sich tragende, Species des Zuckers, wie ich darauf auch Bd. 1. S. 356 dieses Journals deutete. Der merkwürdige Erfolg, den der Verf. von der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure bemerkte, mögte dann das Resultat einer Theilung seyn, die sich durch eine Versetzung des Stickstoffs, der theils auf der einen Seite angehäuft, theils gasförmig entwickelt wird (welche gasförmige Entwickelung aus thierischen Substanzen durch Salpetersäure, beiläufig erwähnt, der unsterbliche, in der Beobachtungsgabe unübertroffene, Scheele schon bemerkte — man sehe die oben citirte Abhandlung —, wenngleich der Gegenstand erst von Berthollet entwickelt wurde), ausspricht. G.

3.

Ueber das Bestandtheilverhältniß der salzsauren Neutralsalze.

Von V. Rose.

I.

Daß die Bestimmung des Verhältnisses zwischen Säure und Grundlage in den Neutralsalzen von sehr großer Wichtigkeit sey, haben die Chemiker seit langer Zeit eingesehen, wie die wiederholten Arbeiten zeigen, die sie in dieser Rücksicht angestellt haben. Daß wir aber, ungeachtet aller dieser Bemühungen, doch noch nicht das gewünschte Ziel erreicht haben, davon kann man sich sehr leicht überzeugen, wenn man die Angaben mehrerer Chemiker mit einander vergleicht, und die bedeutenden Abweichungen beachtet, die hier Statt finden. Wer an Untersuchungen dieser Art selbst Hand angelegt hat, wird sich darüber nicht wundern, weil eigene Erfahrung ihn belehrt hat, mit wie viel Schwierigkeiten man zu kämpfen hat, und wie leicht falsche Resultate erhalten werden können, auch bei der angestrengtesten Aufmerksamkeit, bei der genauesten Vorsicht, und bei der redlichsten Gewissenhaftigkeit. Nur erst, wenn diesel-

den Versuche sehr oft von ganz verschiedenen Chemikern gemacht worden sind, wird man Resultate erhalten, die der Wahrheit so nahe kommen, daß Menschen sie für die Wahrheit selbst halten dürfen. Aber eben deshalb müssen die Chemiker fortfahren, mit unermüdeter Sorgfalt diese Untersuchungen zu wiederholen; sie müssen das Beispiel der Astronomen nachahmen, die denselben Stern immer beobachten, und wieder beobachten, das gefundene Resultat mit der größten Genauigkeit anzeigen, und dadurch eine so bewundernswerthe Gewißheit in ihre Wissenschaft gebracht haben. Sie müssen sich das Wort geben, nicht nur mit der möglichsten Sorgfalt zu arbeiten, sondern auch das Gefundene mit der redlichsten Gewissenhaftigkeit anzugeben, und auch die anscheinende Kleinigkeit nicht unbeachtet zu lassen. Sie müssen vorzüglich auch die über mehrere Gegenstände gemachten Beobachtungen unter einander vergleichen und sie so auf einen Prüfstein bringen, der unrichtigen Gehalt leicht aufdeckt.

Seit länger als einem Jahr beschäftiget mich das Aufsuchen des Bestandtheilverhältnisses der salzsauren Neutralsalze. Der sehr große Unterschied, der sich in Bucholz's Angaben gegen die Bestimmungen von Bergmann, Wenzel, Kirwan, Wiegleb und Richter findet, mußten nothwendig meine Aufmerksamkeit erregen. Die Arbeiten Bucholz's haben so sehr das Gepräge der höchsten Genauigkeit, die Vordersätze, auf welche er seine Berechnungen stützt, sind so wahr und richtig, daß es fast ungerecht schien, an seinen Angaben zu zweifeln. Auf der andern Seite weichen seine Bestimmungen zu sehr von

denen der andern genannten Chemiker ab, so daß ich mich bei aller Vorliebe für W. doch nicht unbedingt auf seine Aussprüche verlassen mogte, sondern durch eigene Prüfung die Wahrheit zu erforschen wünschte. Aber hier stelleten sich mir unerwartete Schwierigkeiten in den Weg. Das salzsaure Silber ist wegen seiner beinahe absoluten Unauflöslichkeit sehr geschickt, die relative Menge der Salzsäure aufzufinden, die in den verschiedenen salzsauren Salzen enthalten ist; aber um die absolute Menge derselben aus der erhaltenen Menge von Hornsilber zu berechnen, muß man das Quantum von Säure kennen, welches in letzterm enthalten ist. Aber eben diese Bestimmung ist so sehr schwierig. Daß 100 Gran metallisches Silber 133 Gran Hornsilber liefern, ist durch die Erfahrung mehrerer Chemiker bestättigt. So fand es Klaproth [1]) Wenzel, [2]) Kirwan [3]) und Bergmann, [4]) und so fand ich es selbst in mehreren wiederholten Versuchen. Da sich aber das Silber in der Verbindung mit Salzsäure nicht im metallischen, sondern im oxydirten Zustande befindet, so kann hieraus die Menge der Salzsäure doch nicht bestimmt werden, wenn man nicht die Menge des Sauerstoffs, die sich mit dem Silber verbindet, kennt. Daß Wenzel und Bergmann auf diesen gar keine Rücksicht nehmen, und mithin die Menge der Salzsäure in 100 Gr. Hornsilber auf 0,25 fest setzen, darf uns nicht wundern,

1) Beiträge Bd. 3. S. 199.

2) Lehre von der Verwandtschaft der Körper S. 156.

3) von Crell's chemische Ann. Jahrgang 1802 Bd. 2. S. 403.

4) Opuscula physica et chemicæ Tom. II. pag. 391.

da sie den Sauerstoff nicht kannten. Klaproth, Kirwan und Bucholz nehmen darauf Rücksicht, aber sie geben das Verhältniß verschieden an. Klaproth nimt an, oder er setzt vielmehr als erwiesen voraus, daß das Silber, um in Säuren auflöslich zu seyn, auf hundert 12,5 Sauerstoff aufnehmen müsse, und bestimmt aus dieser Voraussetzung die Menge der Salzsäure im Hornsilber auf 15,41 in hundert Theilen. Kirwan sagt: hundert Theile Silber, in Schwefelsäure aufgelöset, nähmen 10,8 Sauerstoff auf; 75, als die in hundert Theilen Hornsilber befindliche Menge, werden mithin 8,1 davon erfordern, und so bleiben für die Säure 16,9 übrig. Mögen die Abweichungen in den Angaben Kirwan's und Klaproth's unbedeutend scheinen: sie sind es wahrlich nicht, wie man gewahr wird, wenn man nun aus der gefundenen Menge von Hornsilber die Menge von Salzsäure des einen oder andern Neutralsalzes berechnen will. Bucholz behauptet, daß 100 Theile Silber sich mit 14,29 Sauerstoff verbinden, denn er fand, daß 1000 Theile seines Silberkalks, den er durch Fällung der salpetersauren Silbersolution vermittelst kaustischen Kali dargestellt hatte, 875 metallisches Silber lieferten. Wenn aber 875 Theile Metall 125 Sauerstoff aufnehmen, so müssen 100 davon 14,28 erfordern. Herr Bucholz freut sich, daß die von ihm aufgefundene Menge von Sauerstoff so genau, bis auf 0,005, mit der von Gren, Westrumb und Hildebrandt gefundenen übereinstimme; aber er irrt sich, denn jene Schriftsteller sagen: 100 Th. Silber nähmen 0,12 Sauerstoff an; aber Herr Bucholz fand ja, daß sein Silberoxyd 0,125 Sauerstoff enthielt, und würde mithin, wenn er 100 Theile metallisches Sil-

der erhalten wollte, 114,28 seines Oxydes angewendet haben, oder welches einerlei ist: aus seiner Annahme geht hervor, daß 100 Theile Silber sich 14,28 Oxygen aneignen, und 100 Theile Hornsilber würden 11,50 Salzsäure enthalten. Diese Auseinandersetzung zeigt, wie bedeutend Bucholz nicht bloß von Kirwan, sondern selbst noch von Klaproth abweicht. Die Uebereinstimmung Bergmann's, Gren's, Westrumb's und Hildebrandt's aber hat gar kein Gewicht, da diese Schriftsteller eigener zu dieser Bestimmung angestellter Versuche nicht erwähnen, und sich also wahrscheinlich bloß auf Bergmann's Angabe verlassen, der aus 100 Theilen in Salpetersäure aufgelöstem Silber, durch Fällung vermittelst des kaustischen Kali, 112 Theile erhielt.

Eigene Versuche, welche ich, um dies Verhältniß auszumitteln, anstellte, fielen nicht glücklich aus. 100 Gran reines Silber lieferten mir, in mehreren Versuchen, durch das Fällen mit kaustischem Kali 116, 112, 113 Gran schwarzes Oxyd. In der Flüssigkeit blieb Silber zurück, wie die Probe mit Schwefelwasserstoffgas zeigte, so daß, wenn das vermehrte Gewicht nur von Sauerstoff entstanden wäre, die Zunahme noch bedeutender seyn müßte, als die gefundenen Zahlen sie andeuteten. Ich weiß nicht, ob jene bei Fällung des Silberoxydes bemerkten Erscheinungen von einem besonderen, vielleicht zu hebendem, Umstande herrührten (etwa in der Einwirkung von etwas überschüssigem Kali auf das Oxyd oder durch Verbundenbleiben ungleicher Mengen von Säure mit demselben); indessen hielt ich eine directe Bestimmung des Sauerstoffsgehalts im Silberoxyd

und mithin auch die genaue Auffindung des Säurequantums auf diesem Wege für sehr schwierig.

Wenn es aber möglich ist, die Menge des metallischen Quecksilbers im Quecksilbersublimat zu bestimmen, so mußte es, da die Menge des Sauerstoffs im Quecksilberoxyd genauer, und durch unbezweifelte Versuche, bewiesen werden kann, leicht seyn, die Säuremenge im Sublimat zu berechnen, und dann ließ sich durch Zersetzung einer abgewogenen Menge von diesem Salze durch Silberauflösung, aus der erhaltenen Menge von Hornsilber, die Menge der Salzsäure sehr gut ausmitteln.

Ich werde die deshalb angestellten Versuche in der Kürze anführen; denn ungeachtet ich nachher einen weit sicherern und zweckmäßigeren Weg zu jenem Ziel gefunden habe, so dienen doch diese mit Sublimat angestellte Versuche sehr gut zur Bestättigung der späteren.

II.

1. Tausend Gran ätzender Quecksilbersublimat wurden, mit 2000 Gran kohlensaurem Kali und so viel Wasser als die Mengung erforderte, zusammengerieben, der Destillation unterworfen. Das Resultat war 738,5 metallisches Quecksilber.

2 Hundert Gran Quecksilbersublimat, in 8 Unzen Wasser aufgelöset, und mit phosphorsaurem Natrum niedergeschlagen, gaben 86 Gran phosphorsaures Quecksilber.

3. Hundert Gran metallisches Quecksilber wurden in der nöthigen Menge Salpetersäure aufgelöset, durch Zusatz von 100 Gran Salzsäure präcipitirt, und kochend mit

der nöthigen Menge Salpetersäure zur Auflösung und höchsten Oxydation gebracht. Die vorwaltende Säure wurde durch Natrum, welches gar keine Schwefelsäure enthielt, weggenommen, und das aufgelösete Quecksilber durch aufgelösetes phosphorsaures Natrum gefället. Das erhaltene phosphorsaure Quecksilber wog genau 116,5.

Wenn aber 116,5 phosphorsaures Quecksilber 100 Gran Metall andeuten, so müssen 86 davon 73,85 Quecksilber enthalten.

4. Andere Versuche haben gelehrt, daß 100 Quecksilber 0,10 Oxygen annehmen, um höchst oxydirtes rothes Quecksilberoxyd zu werden. Es ist kein Grund vorhanden, woraus man schließen könnte, daß das Quecksilber im ätzenden Sublimat stärker oxydirt sey, als im rothen Oxyd, und mithin enthalten 74 Quecksilber, als so viel sich in 100 Sublimat befinden, 7,4 Sauerstoff und für die Salzsäure bleiben 18,50 übrig.

5. Hundert Gran Quecksilbersublimat wurden mit Silbersalpeter präcipitirt. Das erhaltene salzsaure Silber wog genau 101,5 Gran. Wenn aber in 101,5 Gran Hornsilber 18,5 Salzsäure sind, so müssen in 100 Gran Hornsilber 18,28 Salzsäure angetroffen werden. Für den Sauerstoffgehalt wären dann nur 6,14 übrig.

III.

Meistentheils findet man den kürzesten Weg erst nach gemachten Umwegen; so ging es auch mir. Erst nach Beendigung jener Versuche fand ich in der vollkommenen Unauflöslichkeit des schwefelsauren Baryts, und der eben so großen Unauflöslichkeit des Hornsilbers ein leichtes und

sehr einfaches Mittel, die Bestandtheile des Hornsilbers, und sonach auch die aller salzsauren Neutralsalze aufzufinden. Durch Zerlegung des salzsauren Baryts vermittelst des schwefelsauren Natrum erhält man schwefelsauren Baryt, in welchem die Menge der Schwefelsäure mit sehr großer Zuverläßigkeit bestimmt ist. Zerlegt man nun ein eben so großes Quantum von salzsaurem Baryt durch salpetersaures Silber, so muß die in der angewandten Quantität salzsauren Baryts enthaltene Salzsäure sich in dem gewonnenen salzsauren Silber finden. War das Barytsalz in beiden Fällen geglühet, so darf man nur die aus dem erhaltenen salzsauren Baryt berechnete Menge von reinem Baryt von dem Quantum des angewendeten salzsauren abziehen, um die Menge der Salzsäure in diesem letztern zu finden; eben so viel Salzsäure muß auch in dem erhaltenen salzsauren Silber befindlich seyn, woraus man denn ohne weitere Umstände die Menge der Salzsäure in 100 Theilen Hornsilber berechnen kann.

Nach Anleitung des Gesagten stellte ich nun folgende Versuche an:

A.

Hundert Gran salzsaurer Baryt verloren durch anhaltendes Glühen, wobei sie nicht zum Fluß kamen, 16½ Gran.

1. Hundert Gran ausgeglüheten salzsauren Baryts wurden in Wasser aufgelöset und durch schwefelsaures Natrum zersetzt. Der sorgfältig ausgewaschene getrocknete und geglühete schwefelsaure Baryt wog 112,50 Gran.

2. Hundert Gran ausgeglüheten salzsauren Baryts wurden durch die Auflösung sehr reinen Silbers in Salpetersäure zerlegt. Das erhaltene, gut ausgewaschene und im Platintiegel getrocknete, Hornsilber wog 137 Gran.

3. Hundert Gran kohlensaurer Baryt verloren durch sorgfaltige Auflösung in Salzsäure 22 Gran und lieferten 116 Gran scharfgetrockneten schwefelsauren Baryt.

Wenn also 116 Gran schwefelsaurer Baryt 78 Gran reinen Baryt enthalten, so müssen 100 Gran schwefelsaurer Baryt 67,28 Baryt und 32,72 Schwefelsäure enthalten, und die durch die Zersetzung von 100 Gran salzsauren Baryts erlangte 112,5 schwefelsaurer Baryt zeigen 75,69 reinen Baryt an.

In 100 Gran schwefelsaurem Baryt werden mithin 100 — 75,69 = 24,31 Salzsäure sich befinden. Diese aber hätten 137 Hornsilber gebildet, woraus sehr unzweifelbar hervorgehet, daß 100 Gran Hornsilber 17,74 Salzsäure enthalten, denn 137 : 24,31 = 100 : 17,74.

Auf diesem, von dem im zweiten Abschnitt angezeigten ganz verschiedenen, Wege hätte ich also ein sehr ähnliches Resultat erhalten. Dort sind 18,28 Salzsäure als Bestandtheil von 100 Hornsilber, hier nur 17,74 gefunden worden; da jedoch die letztere Methode einfacher ist, so nehme ich das hier gefundene Resultat als das richtigere an.

Diese Bestimmung der Salzsäure belehrt uns nun auch über den wahren Gehalt an Sauerstoff des Silberoxydes. Denn 100 — 17,74 — 75,18 = 7,08. Woraus denn

wiederum hervorgehet, daß 100 Theile Silber, um in Säuren auflösbar zu werden, 9,41 Sauerstoff aufnehmen, und daß 100 Theile Silberoxyd, so wie es sich in den Säuren befindet, bestehen aus 91,38 metallischem Silber und 8,62 Sauerstoff, ein Verhältniß, welches dem von Kirwan angegebenen am nächsten kommt.

B.

Hundert Gran, im Platintiegel geschmolzenes, salzsaures Kali wurden in 12 Unzen Wasser aufgelöset; das erhaltene, gut ausgewaschene und getrocknete, Hornsilber wog 191,50.

Der Versuch wurde wiederholt und genau dasselbe Resultat erhalten. 100 Gran geschmolzenes salzsaures Kali enthalten mithin 33,97 Salzsäure, und 66,03 Kali.

Dies stimmt nahe mit Wenzel und Kirwan. Ersterer bestimmt die Menge der Salzsäure in 240 Gr. Digestivsalz auf $84\frac{5}{8}$ Gran, also in 100 auf 35,26, und Kirwan nimt in 100 Theilen dieses Salzes 36 Säure und 64 Kali an. Aber Bucholz's Angabe weicht sehr weit ab. Er erhielt von 100 Gran salzsaurem Kali 184 Gran Hornsilber, die dann nach seiner Annahme, nach welcher 100 Hornsilber 11,50 Salzsäure anzeigen, 21 Salzsäure beweisen, so daß nach ihm das salzsaure Kali aus 21 Säure, 74 Kali und 5 Wasser besteht. In dem geglüheten Salze müßten mithin 22,1 Salzsäure vorhanden seyn.

Die Menge von Hornsilber, die er erhielt, stimmt mit der in meinen Versuchen erhaltenen ziemlich nahe überein. Ihm lieferten 100 Gr. krystallisirtes = 95 trocknes

Salz 184 Gr., mir 100 Gr. 191,50. Es verhält sich aber 95 : 184 = 100 : 193,65.

C.

100 Gr. salzsaures, im Platintiegel geschmolzenes, Natrum lieferten mir, auf obige Art behandelt, 243,50 Hornsilber, woraus sich, in 100 Theilen dieses Salzes, der Gehalt an Salzsäure zu 43,20 ergiebt.

Hier stimme ich in der Menge des erhaltenen Hornsilbers mit Bucholz nicht sehr überein, als welcher aus 100 Gr. Kochsalz 245 Gran Hornsilber erhielt. Da nach ihm 100 Gran Kochsalz 6 Procent Wasser halten, so würde er aus 100 Gran geglühetem Salz 266 Hornsilber erhalten haben. Ob er also gleich 13 Gran Hornsilber mehr erhielt als ich, so berechnet er doch nur 0,28 Säure für das Kochalz.

Kirwan bestimmt die Verhältnisse: 47 Säure und 53 Natrum. Nach Wenzel verhalten sich beide Bestandtheile wie 45,7 : 54,3. Auch Wiegleb stimmt mit diesen Angaben sehr überein, nach welchem 46,5 Säure 53,5 Natrum neutralisiren.

Woher Bergmann bei der Angabe der Bestandtheile dieses Salzes von Wenzel, dem er sich sonst sehr nähert, so abweicht, läßt sich nicht gut errathen.

D.

Hundert Gran geglüheter salzsaurer Strontion gaben 181,25 Hornsilber. Die Menge der Salzsäure beträgt mithin in 100 Theilen 32,15. Dies stimmt gut mit Kirwan, als welcher in 100 Theilen dieses Neutralsalzes 69 Erde und

und 31 Säure annimt. Aber um desto abweichender ist das von Herrn Vauquelin angegebene Verhältniß. Nach ihm sind 100 krystallisirter salzsaurer Strontian zusammengesetzt aus 36,4 Strontian, 23,6 Salzsäure und 40 Wasser. Der wasserfreie salzsaure Strontian wäre demnach zusammengesetzt aus 38,33 Säure und 61,67 Strontianerde.

E.

100 Gr., im Platintiegel bis zum Verdampfen geglühetes, salzsaures Ammonium gaben 266,87 salzsaures Silber, was mit Bucholz vollkommen übereinstimmt, denn er erhielt 267 Gran. Wenn aber Bucholz hieraus 31 Gran Salzsäure auf 100 Gran Salmiak berechnet, so muß ich nach meiner Annahme dafür 47,34 ableiten. Ob und wie viel Wasser in diesem geglüheten Salmiak noch enthalten ist, vermag ich nicht zu entscheiden. Kirwan nimt 0,29 an, welches gewiß zu viel ist.

* * *

Berthollet und schon vor ihm Richter haben aus der Beobachtung, daß bei der Zersetzung zweier Neutralsalze durch einander das Neutralitätsverhältniß nicht gestört wird, die Folgerung gezogen, daß die Quantitäten zweier alkalischen Grundlagen, welche erforderlich sind, um gleiche Theile einer gewissen Säure zu neutralisiren, sich eben so gegen einander verhalten, als die Quantitäten eben der Grundlagen, die nöthig sind, um jede andere Säure zu neutralisiren. Guyton Morveau folgert aus diesem ungestörten Neutralitätsverhältnisse, nach der Zersetzung zweier Neutralsalze durch einander, die Unrichtigkeit der von den Chemikern angegebenen Verhältnisse, weil nach

einer Berechnung, bei welcher man ihre Angaben zum Grunde legt, immer ein Ueberschuß, entweder der Säure, oder des alkalischen Grundtheils entstehen müsse. Er zeigt, daß namentlich bei der Zersetzung des salzsauren Baryts durch schwefelsaures Natrum, ein ansehnliches Quantum von Salzsäure frei bleiben müsse.[6]) Berechne ich aber nach den von mir aufgefundenen Verhältnissen, so geht alles gerade auf, und die Mischung bleibt in der Berechnung fast so neutral, als in der Wirklichkeit. Hundert Gran salzsaurer Baryt enthalten 67,72 reinen Baryt. 67,72 reiner Baryt erfordern zur Sättigung 36,08 Schwefelsäure. Nun brauchen 36,08 Schwefelsäure, um neutrales schwefelsaures Natrum zu bilden, 32,24 reines Natrum und constituiren damit 68,32 trocknes Glaubersalz.[7]) Es werden mithin 68,32 trocknes schwefelsaures Natrum erforderlich seyn, um obige 100 Gran salzsaures Baryt zu zerlegen. Das in diesem Glaubersalz befindliche Natrum = 32,24 erfordert, um Kochsalz zu machen, 24,52 Salzsäure, und wirklich findet sich diese, nämlich 24,31 in 100 Gran salzsauren Baryt; also nur ein so geringer Unterschied, wie man bei empirischen Untersuchungen irgend erwarten kann.

6) Scherer's Journal der Chemie Bd. 5. S. 174 u. f.

7) Nach meinen eigenen Versuchen, von denen ich ein ander Mahl Bericht erstatten werde. R.

4.

Chemische Untersuchung des Alaunsteins von Tolfa und des erdigen Alaunschiefers von Freienwalde.

Vom D. M. H. Klaproth.

Der Alaun, ein in Färbereien, und zu anderweitigem vielfachen Gebrauche in Künsten und Handwerken unentbehrliches Material, ist ein dreifaches, aus Schwefelsäure, Alaunerde und Kali, mit einem Ueberschuß der Säure, bestehendes Salz, welches, durch kunstmäßige Behandlungen im Großen, aus Stein- und Erdarten gewonnen wird, in denen die zur Bildung des Alauns nothwendigen Stoffe, in näherer oder entfernterer Art, enthalten sind; welche Fossilien unter dem allgemeinen Namen Alaunerze begriffen werden. Der fertige Alaun ist folglich ein Kunstproduct.

Die Natur liefert zwar hie und da, in vulkanischen Gegenden, einen schon fertigen Alaun; dessen Menge aber nur so gering ist, daß sie zu dem häufigen Bedarf nur einen höchstunbedeutenden Beitrag liefern würde. Dahin gehöret vorzüglich der natürliche Alaun aus der merk-

würdigen Alaungrotte zu Capo Miseno, unweit Neapel; an deren innern Wänden eine fortwährende Auswitterung desselben, in kleinen rundlichen Zusammenhäufungen zarter und kurzer Fäserchen, von weißer Farbe und seidenartigem Glanze, zum Theil mit kleinen krystallinischen Körnern untermengt, Statt hat. Aus meiner, schon vor mehreren Jahren mitgetheilten, chemischen Untersuchung dieses natürlichen Alauns [1]) gehet hervor, daß die größeste Hälfte desselben in vollständigem Alaun bestehe, das ist, daß sie den zu dessen Bildung, neben der erdigen Basis und der Schwefelsäure, nothwendigen dritten Bestandtheil, das Kali, schon von Natur enthalte.

Unser gegenwärtige Alaun scheint den Alten nicht bekannt gewesen zu seyn, sondern das Alumen der römischen, so wie die συπτηρια der griechischen Autoren, war ein natürlicher, aus verwitterten Schwefelkiesen erzeugter Vitriol, und also von ihrem Misy und Sory wesentlich nicht verschieden.

Unser heutige Alaun und dessen Gewinnung ist eine Erfindung des Orients; und das älteste unter den bekannten Alaunwerken ist Rocca, jetzt Edessa, in Syrien, wovon auch die Benennung Alumen Roccae, franz. Alun de Roche, herrührt. Diese Alaunwerke in der Levante waren es allein, welche in dem mittleren Zeitalter allen Alaunbedarf lieferten, bis im funfzehnten Jahrhunderte es einigen Genuesern, die sich in der Levante Kenntniß von der Alaunfabrication verschafft hatten, glückte, in Italien

1) Beiträge zur chemischen Kenntniß der Mineralkörper. Bd. 1. Berlin 1795 S. 311.

ähnliche Alaunminern zu entdecken, und auf Alaun zu bearbeiten. Die Geschichte sagt, daß Johannes di Castro, als welcher zuerst den Alaunstein bei Tolfa aufgefunden, und als solchen erkannt hat, zu dieser Entdeckung durch das häufige Vorkommen der Stechpalme (Ilex Aquifolium) sei geleitet worden; indem er bemerkt habe, daß die Gebirge, welche in der Levante den Alaunstein liefern, mit eben diesem Gewächse bewachsen seien.

Die Versuche der Alaunfabrication gediehen in den italischen Alaunwerken bald zur Vollkommenheit, welches Pabst Pius II. veranlaßte, den Gebrauch des levantischen Alauns, wofür jährlich große Summen aus Europa nach der Türkei gingen, zu untersagen; durch welches Verbot das Emporkommen der römischen Alaune um so mehr befördert wurde.

Die Bereitungsart des Alauns in dem Alaunwerke bei Tolfa, unweit Civita Vecchia, ist im Wesentlichen folgende: der durch Bohren und Schießen gewonnene, und von dem tauben Gestein geschiedene, Alaunstein wird in großen Röstöfen, nach Art der Kalksteine, sechs bis sieben Stunden mürbe gebrannt, alsdann auf großen länglich gemauerten Bühnen, die mit einem gemauerten Graben umgeben sind, in mäßig hohe Haufen, oder Halden, aufgestürzt, und vierzig Tage lang mit Wasser aus dem Graben begossen. Der hierdurch zur Verwitterung gebrachte Alaunstein wird hierauf in großen Pfannen heiß ausgelaugt. Nachdem das Wasser bis auf einen gewissen Grad gesättigt ist, wird es in die zum Anschießen bestimmten Bottiche geleitet, in welchen, nach dem Erkalten, der Alaun in großen Massen krystallisirt.

Auf eine andere Art wird der Alaun zu Solfatara bei Puzzuoli, und zwar mittelst einer synthetischen Vorbereitung der Natur, gewonnen. Es brechen nämlich aus dem dasigen vulkanischen Boden durch kleine Oeffnungen (Fumeroli) fortwährend schwefelige und schwefelsaure Dämpfe hervor; wovon erstere einen concreten Schwefel absetzen, letztere aber die Stücke der alten thonartigen Lava nach und nach durchdringen, mit dem thonerdigen Gehalt derselben in Verbindung treten, und sie solchergestalt zu einer Alaunminer bilden, welche hiernächst durch Auslaugen und Krystallisiren einen sehr reinen Alaun liefert.

Im sechszehnten Jahrhunderte fing die Kunst der Alaunfabrication an, sich in mehrere Länder von Europa zu verbreiten; seitdem man nämlich die, wahrscheinlich zufällige, Entdeckung machte, daß mehrere Arten der kohlenhaltigen, oder bituminösen, Schieferthone, die hiernächst unter dem Namen Alaunschiefer begriffen worden, durch zweckmäßige Behandlung, unter Zusatz des ihnen von Natur mangelnden Kaligehalts, sich auf Alaun benutzen lassen. In Deutschland scheinen die frühesten Alaunwerke dieser Art die zu Commotau in Böhmen und zu Schwemsal in Sachsen zu seyn.

Späterhin, nämlich im ersten Viertel des vorigen Jahrhunderts, ist das Alaunwerk zu Freienwalde entstanden. Die Geschichte desselben ist kürzlich folgende: Einige in den benachbarten Bergen gefundene große Sandstein-Geschiebe veranlaßten einen Einwohner zu Freienwalde, Namens Wenzel, einen Steinbruch darauf anzulegen, der aber den gehofften Vortheil nicht gewährte. Dagegen

fand er Eisensteine, die von besonderer Güte zu seyn schienen. Um diese zu benutzen, associirten sich ein v. Derfslinger und v. Krummensee, nebst des letztern Sohn, zur Anlegung eines Eisenwerks, wozu sie die Königl. Concession unterm 20. July 1717 erhielten. Bei der Bearbeitung des Eisenwerks durch Stollen traf man auf das Alaunschieferflötz. Dieses bewog die Interessenten, eine ähnliche Concession wegen Anlegung eines Alaunwerks nachzusuchen, welche ihnen auch unterm 27. Octob. 1718 ertheilt worden. Im Jahre 1728 entschloß sich die Wittwe des v. Derflinger, wegen schlechten Gewinns und gehabter Streitigkeiten, das ganze Werk an das Waisenhaus zu Züllichau zu schenken, welches das Alaunwerk sehr verbesserte, und mit ansehnlicher Ausbeute bis ins Jahr 1735 besaß. Hierwider wurde aber der noch am Leben befindliche jüngere v. Krummensee klagbar, und cedirte während des Processes seine Rechte, gegen eine jährliche Rente von 1000 Thalern, dem großen Waisenhause in Potsdam. Das Züllichausche Waisenhaus mußte daher dieses Alaunwerk im Jahre 1738 dem Potsdamschen Waisenhause abtreten; welches es seitdem besessen, und dergestalt verbessert und erweitert hat, daß gegenwärtig die Quantität des jährlich fabricirt werdenden Alauns in 8000 Centnern bestehet.

Zur Darstellung des Alauns aus den Alaunschiefern, bedürfen diese ebenfalls einer Vorbereitung, wodurch sie erst zum nachherigen Auslaugen geschickt gemacht werden. Bei den eigentlichen Alaunschiefern von harter, steinartiger Textur, oder, die vielen Schwefelkies enthalten, bestehet diese Vorarbeit in einer Röstung. Bei den milden alauner-

digen Erzen, zu welchen das Alaunerz zu Freienwalde gehöret, bedarf es des Röstens nicht, sondern das frisch geförderte Erz wird sogleich in großen dachförmigen Haufen oder Halden aufgestürzt, und mehrere Monate lang, bis zu ein Jahr und drüber, der Einwirkung der freien Luft, oder dem Verwittern, überlassen. Nach hinlänglicher Verwitterung, wozu besonders eine feuchte Luft günstig ist, wird das Erz in flache Laugekasten vertheilt, und mit Wasser ausgelaugt. Die bis zu einem gewissen Grade angeschwängerte Lauge, welche eine Auflösung von schwefelsaurer Alaunerde und schwefelsaurem Eisen ist, wird in die Hütte geleitet, und in bleiernen Pfannen so weit versotten, bis eine herausgenommene Probe bei ihrem Erkalten zu einer honigdicken krystallinischen Masse gerinnt. Während des langen Siedens der Lauge wird der größte Theil des schwefelsauren Eisens zersetzt, indem das Eisen in einen stärkern Grad der Oxydation übergehet, in diesem Zustande sich aber nicht mehr in der nämlichen Menge der Schwefelsäure aufgelöset erhalten kann, sondern sich als brauner Eisenocher absetzt. Die gehörig concentrirte Lauge wird in Sedimentirkasten gebracht, und sobald sie sich nach einiger Ruhe geklärt hat, in tiefer stehende Rühr- oder sogenannte Schüttelkasten abgelassen, und darin mit der zur Bildung des Alauns nöthigen Menge des Kali versetzt. Zu Freienwalde, so wie auf den mehresten Alaunhütten, wendet man dazu den sogenannten Seifensiederfluß an, das ist, die zum trocknen Salze eingekochte Absatzlauge aus Seifensiedereien, in denen die Seife mittelst Kalilauge und Kochsalz bereitet worden. Das im Seifensiederflusse enthaltene salzsaure Kali wird in dem Augenblick der Hinzumi-

schung zu der Alaunlauge zersetzt; das Kali verbindet sich mit der schwefelsauren Alaunerde zum fertigen Alaun, welcher nun als solcher sich in der concentrirten Lauge nicht aufgelöset erhalten kann, sondern in kleinen krystallinischen Körnern, unter der Benennung Alaunmehl, niederfällt. Die vom Kali entbundene Salzsäure nimt dagegen Eisenoxyd in sich auf, wodurch dessen gleichzeitiges Niederfallen mit dem Alaunmehl verhütet wird. Anstatt des Seifensiederflusses dienen auch Zusätze, die schwefelsaures Kali enthalten, als: die von Destillation der Salpetersäure rückbleibende Salzmasse, die Glasgalle und dergl. Das erhaltene Alaunmehl wird mit kaltem Wasser abgewaschen, hierauf in wenigem kochendem Wasser wieder aufgelöset, und in großen hölzernen Krystallisirgefäßen, oder sogenannten Wachsfässern einer langsamen Krystallisation überlassen.

Ich wende mich nun zu dem eigentlichen Gegenstande der gegenwärtigen Abhandlung, nämlich zu der chemischen Untersuchung des Alaunsteins von Tolfa, und des erdigen Alaunschiefers von Freienwalde.

I.

Alaunstein von Tolfa.

Der Alaunstein von Tolfa enthält die zur Darstellung des Alauns, als eines dreifachen Salzes, erforderlichen Bestandtheile, Schwefelsäure, Alaunerde und Kali, schon von Natur in sich. Seine Lagerstätte sind die dasigen, wahrscheinlich vulkanischen, durch schwefelsaure Dünste alterirten und stellenweise weißgebleichten Gebirge, in denen er, in irregulairen Adern, in Nestern und Nieren,

bricht. Man schätzt ihn um so reichhaltiger an Alaun, je härter und schwerer er ist. Mehrere Naturforscher sind zwar, mit Monnet und Bergmann [2]), der Meinung, daß der Alaunstein Schwefel als Bestandtheil enthalte, und daß solcher erst durchs Röstfeuer in Schwefelsäure verwandelt werde. Dolomieu und Vauquelin aber haben bewiesen, daß diese Säure schon als solche im rohen Steine präexistire; wovon auch die Bestättigung aus dem Folgenden hervorgehet.

Der dazu angewendete Alaunstein ist perlgrau, derb, matt, ins schwach schimmernde übergehend; von unebenem, dem splittrigen sich nähernden Bruch; an dünnen Kanten etwas durchscheinend; hart, nicht an die Zunge hängend, und schwer.

A.

Zweihundert Gran wurden in einer kleinen beschlagenen Glasretorte scharf geglühet. Es ging eine, mit Schwefelsäure stark angeschwängerte, und mit dem Geruch der flüchtigen schwefeligen Säure begleitete, wässerige Flüssigkeit über, jedoch ohne alle Spur von concretem Schwefel. Der Gewichtsverlust betrug 29 Gran.

B.

Zweihundert Gran wurden nur so gelinde erhitzt, daß der Gewichtsverlust bloß in entwichenem Wasser bestehen konnte. Er betrug 6 Gran.

2) Bergmann Opusc. phys. et chem. Vol. III. Upsal. 1783 pag. 271.

C.

a) Zweihundert Gran wurden fein gerieben und mit dem doppelten Gewicht trocknen kohlensauren Natrums, bei anfänglich mäßigem, dann bis zum Schmelzen verstärkten, Feuer geglühet. Die erkaltete Masse hatte das Ansehen eines weißen Email. Sie wurde fein gerieben, mit verdünnter Salzsäure bis zur Uebersättigung versetzt, und die Mischung zur Trockne abgedunstet. Mit Wasser übergossen und filtrirt, blieb Kieselerde zurück, die geglühet 113 Gran wog.

b) Die salzsaure Auflösung wurde in zwei Theile getheilt, und die eine Hälfte mit aufgelöstem salzsaurem Baryt versetzt. Es fiel schwefelsaurer Baryt, welcher geglühet 50 Gran wog; wodurch $16\frac{1}{2}$ Gran concrete Schwefelsäure angezeigt werden.

c) Die andere Hälfte der salzsauren Auflösung wurde durch Ammonium gefället. Der Niederschlag bestand in Alaunerde, welche gereinigt, ausgesüßt und geglühet 19 Gran wog.

D.

Hundert Gran wurden mit 200 Gran krystallisirtem salpetersauren Baryt gemischt und geglühet. Die geglühete Masse wurde zerrieben, mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure übersättigt, bis zur mäßig trocknen Salzmasse abgedampft, mit Wasser erweicht, ausgekocht, mit Ammonium neutralisirt und filtrirt. Die Flüssigkeit abgedampft, und im Platintiegel geglühet, hinterließ 7 Gran schwefelsaures Kali, welches 4 Gran reinem Kali gleich ist.

Diesem gemäß enthalten 100 Theile:

Kieselerde	C. a)	—	—	56,50
Alaunerde	— c)	—	—	19,
Schwefelsäure	— b)	—	—	16,50
Kali	D.	—	—	4,
Wasser	B.	—	—	3,
				99.

In qualitativer Rücksicht stimmen diese Bestandtheile mit denen überein, welche Herr Vauquelin in dem, von ihm zergliederten, Alaunsteine angegeben hat, nämlich:

Alaunerde	—	—	43,92
Kieselerde	—	—	24,
Schwefelsäure	—	—	25,
Kali	—	—	3,08
Wasser	—	—	4,
			100.

Daß solche aber in dem quantitativen Verhältnisse so beträgtlich abweichen, davon wird der Grund ohne Zweifel in einer natürlichen Verschiedenheit des Mischungsverhältnisses im Alaunstein selbst zu suchen seyn.

II.

Erdiger Alaunschiefer von Freienwalde.

Das Fossil, welches den Freienwalder Alaun liefert, verdankt seinen Ursprung ohne Zweifel dem Pflanzenreiche, und scheint aus veränderter Braunkohle entstanden zu seyn. Es bildet in den dortigen aufgeschwemmten Gebirgen ein mächtiges Flötzlager, aus welchem es mittelst durchgetriebener Stollen gefördert wird. Frischgebrochen hat es eine

bräunlichschwarze Farbe; es bricht bloß derb; ist weich oder zerreiblich; etwas schimmernd, im Kleinen von erdigem Bruch, der aber im Großen etwas schieferig ist; wird auf dem Strich wachsartig glänzend, und ist leicht. Es gehört zu derjenigen Gattung des Thongeschlechts, die in den Mineralsystemen unter dem Namen Alaunerde begriffen ist; unter welcher mineralogischen Benennung aber nicht die chemisch einfache Alaunerde (Alumina) zu verstehen ist, daher ich auch, nur um Verwechselung zu vermeiden, es mit dem Namen erdiger Alaunschiefer bezeichne.

Nach der bisherigen Meinung betrachtet man dieses Erz, so wie den wirklichen Alaunschiefer, als einen mit Bitumen und Schwefelkies angeschwängerten Thon. Es ist zwar allerdings der Fall, daß sowohl die erdigen, als noch mehr die festern Schieferarten, sehr oft Schwefelkies enthalten; allein, dergleichen Erze liefern nur einen sehr eisenschüssigen Alaun, und sind daher schicklicher auf Eisenvitriol, als auf Alaun zu benutzen.

Aus nachstehenden Versuchen, zu welchen die vorzüglichste Sorte des Alaunerzes angewendet worden, gehet hervor, daß darin der Schwefelgehalt nicht mit Eisen zu Schwefelkies verbunden ist, dagegen aber mit der Kohle in einer besondern chemischen Mischung zu stehen scheint.[3])

A.

a) Tausend-Gran frisches Alaunerz wurden mit 20 Unzen destillirtem Wasser in einer Phiole eine Stunde lang

3) Man vergleiche über eine ähnliche Mischung Proust's Beobachtungen in Scherer's Journal Bd. 7. S. 708. G.

gekocht, aufs Filter gebracht und der Rückstand ausgelaugt. Die filtrirte Flüssigkeit war farbenlos, änderte die blauen Pflanzenfarben nicht merklich, und äußerte einen vitriolischen Geschmack.

b) Die Hälfte derselben wurde mit aufgelöstem salzsauren Baryt versetzt. Es erzeugte sich schwefelsaurer Baryt, der geglühet 23 Gran wog. Nach dieser Absonderung fällete blausaures Ammonium 40 Gran blausaures Eisenoxyd.

c) Die zweite Hälfte wurde mit kleesaurem Kali versetzt. Sie wurde davon mäßig, und mit blaßgelber Farbe, getrübt, welche Farbe wahrscheinlich von einem geringen Theile des kleesauren Eisenoxyds herrührte. Die Mischung klärte sich langsam. Der gesammelte Niederschlag wog nach dem Ausglühen 2½ Gran, und erwieß sich als eisenschüssige Kalkerde.

Es bestand also dasjenige, was das Erz dem Wasser, womit es ausgekocht worden, überlassen hatte, in schwefelsaurem Kalk, und schwefelsaurem Eisen, wovon sich das ungefähre Verhältniß nach folgenden Sätzen berechnen läßt. 1000 Theile Erz, wie oben behandelt, geben 46 Theile schwefelsauren Baryt, welche 15,18 Theile concrete Schwefelsäure anzeigen. Hiervon sind 7 Theile erforderlich gewesen, um jene 5 Theile Kalkerde zu neutralisiren, wofür, mit Einschluß des Krystallwassers, 15 Theile Gyps in Rechnung kommen. Die übrigen 8,18 Theile Säuremasse haben mit 8½ Theilen des Eisenoxyds gegen 18 Theile Eisenvitriol, im zerfallenen Zustande angenommen, gebildet.

B.

Zweihundert Gran frisches Alaunerz wurden mit 400 Gran trocknen kohlensaurem Natrum und Wasser gekocht. Die filtrirte Flüssigkeit erschien unter einer sehr concentrirten schwarzbraunen Farbe. Sie wurde nach und nach mit Salzsäure versetzt, wobei sich aber keine Spur von Schwefelwasserstoffgas äußerte. Aus der neutralisirten Mischung schied sich nach und nach ein zarter, voluminöser, schwärzlichbrauner Schlamm, der aufs Filter gesammelt und getrocknet, 12 Gran wog. Im Platintiegel erhitzt, verglimmte er ohne einen bemerkbaren Schwefelgeruch, und hinterließ 1 Gran weiße Alaunerde.

C.

Zweihundert Gran wurden mit Salzsäure übergossen und digerirt. Es äußerte sich weder durch Geruch, noch zeigte sich an einem, mit essigsaurer Bleiauflösung geschriebenen und in die Mündung der Phiole gebrachten, Papiere die geringste Spur vom Schwefelwasserstoffgas. Die Salzsäure schien wenige Wirkung auf das Alaunerz zu äußern. Unter Zutröpfelung von Salpetersäure aber entwickelte sich nitröses Gas und die schwarze Farbe des Erzes ging in die braune über. Die filtrirte Auflösung war goldgelb. Mit salzsaurem Baryt versetzt, entstand ein starker Niederschlag des schwefelsauren Baryts, der gesammelt und geglühet 54 Gran wog.

D.

a) 1002 Gr. frisches bergfeuchtes Alaunerz wurden in einer, mit dem Gasapparat verbundenen, Glasretorte geglü-

het. Es hatte eine starke Gasentwickelung Statt. Das erhaltene Gas betrug 220 Cubikzoll. Es erwies sich als eine Mischung von Schwefelwasserstoffgas und gekohltem Wasserstoffgas. Angezündet verbrannte es mit blauer Flamme. Mit Wasser geschüttelt, absorbirte sich beinahe die Hälfte. Das damit angeschwängerte Wasser gab mit den Bleiauflösungen dunkelbraune Niederschläge des geschwefelten Bleies.

b) Das erhaltene tropfbare Destillat wog 133 Gran. Es bestand in einer wässerigen, gelblich gefärbten, Flüssigkeit, durch einige leichte braunschwarze Flocken der Schwefelkohle getrübt, und roch, wie mit vielem Wasser verdünntes, geschwefeltes Ammonium. Es färbte geröthetes Laccmuspapier blau, und machte bei Annäherung eines, mit nicht rauchender Salzsäure befeuchteten, Glasstabes einen weißen Dampf. Ein Tropfen desselben in eine Bleiauflösung gebracht, fällete das Blei unter brauner Farbe. Durch einige Tropfen Salzsäure neutralisirt, wurde es schwach milchig. Filtrirt und abgedampft, blieben gegen 2 Gran Salmiak zurück.

c) Der Rückstand aus der Retorte wog 750 Gran, und erschien als ein schwarzes, abrußendes Kohlenpulver. Nach Verglimmung des Kohlengehalts auf einem Teste, blieben 660 Gran eines hell braunröthlichen Rückstandes. Die durchs Verglimmen verzehrte Kohle hatte folglich 90 Gr. betragen.

d) Von diesem ausgeglüheten Rückstande wurden 132 Gran, als der fünfte Theil desselben, mit der Auflösung des doppelten Gewichts von ätzenden Natrum eingedickt und

und geglühet. Die erkaltete Masse erschien grünlichbraun, und färbte das Wasser, womit sie aufgeweicht wurde, hellgrünlich. Mit Salzsäure übersättigt, abgedampft, in Wasser wieder aufgeweicht und filtrirt, blieb Kieselerde zurück, die geglühet 80 Gran wog.

e) Die davon übrige Flüssigkeit wurde durch kohlensaures Kali gefällt, und der ausgesüßte Niederschlag in Kalilauge gekocht, welche die Alaunerde in sich aufnahm, die, durch salzsaures Ammonium daraus wieder hergestellt, ausgesüßt und geglühet, 32 Gran wog.

f) Der von der Kalilauge hinterlassene braune Rückstand wurde in Schwefelsäure aufgelöset und zur Trockne abgeraucht. Während des Abrauchens setzte sich schwefelsaurer Kalk ab, der, mit der gehörigen Vorsicht gesammelt, etwas über 2 Gran wog. Die trockne Masse wurde scharf geglühet, ausgelaugt, das Eisenoxyd aufs Filter gesammelt, welches, getrocknet mit etwas Oel befeuchtet, im Verschlossenen rothgeglühet, 14½ Gran anziehbares Eisenoxyd gab. Die davon übrige Flüssigkeit, mit kohlensaurem Kali kochend zersetzt, gab eine geringe Spur von kohlensaurer Bittersalzerde.

E.

c) Hundert Gran wurden in einer kleinen Glasretorte im Sandbade mäßig erwärmt, so daß keine Gasentwickelung, oder sonstige bemerkbare Entmischung, Statt fand, und wobei bloß Wasser überging; außer daß sich im Re-

tortenhalse ein äußerst dünner Anflug des gelben Schwefels angefunden hatte. Das übergegangene Wasser wog 21½ Gran. Es opalisirte unmerklich und äußerte nur einen entfernten Geruch des Schwefelwasserstoffgas.

b) Das ausgetrocknete Erz aus der Retorte wurde auf einem Scherben verglimmt, wobei weder Rauch noch Flamme, sondern nur ein schwacher Geruch des brennenden Schwefels bemerklich war. Der durchs Ausglühen verursachte Gewichtsverlust betrug 45 Gran, als die Summe des verzehrten Schwefel- und Kohlengehalts, vielleicht noch mit einigem Wassergehalte begleitet.

c) Der ausgeglühete Rückstand wurde mit einer Mischung von 200 Gran Schwefelsäure und 400 Gran Wasser, zur trocknen Masse eingedickt, und diese eine halbe Stunde lang stark geglühet. Nachdem der geglühete Rückstand wieder mit Wasser ausgelaugt worden, wurde die Flüssigkeit filtrirt, und mit Ammonium gefället, wodurch ½ Gran Bittersalzerde erhalten wurde.

d) Die Flüssigkeit wurde hierauf zur Trockne abgeraucht, und die zurückbleibende Salzmasse so lange erhitzt, als sich daraus noch ein weißer Dampf entwickelte. Das rückständige Salz wog 4½ Gran, und erwies sich als ein aus schwefelsaurem und salzsaurem Kali gemischtes Neutralsalz. Da nun letzteres Salz nothwendig schon als solches in der Mischung des Alaunerzes enthalten gewesen ist, so läßt sich wohl annehmen, daß auch das Kali des erstern nicht im freien, sondern gleichfalls schon im neutra-

lisirten Zustande einen Bestandtheil desselben werde ausgemacht haben. Bis dahin, daß mit größern Mengen angestellte Versuche das Verhältniß beider Salze mit Bestimmtheit anzeigen mögten, schätze ich, nach Maaßgabe kleiner Prüfungen, das schwefelsaure Kali gegen das salzsaure Kali, wie Drei gegen Eins.

F.

Die Resultate dieser Versuche können nun zu einiger Berichtigung unserer chemischen Kenntniß des erdigen Alaunschiefers von Freienwalde, und der diesem ähnlichen, in folgenden beiden Puncten dienen:

1) In der Mischung derselben ist kein Bitumen, sondern *bloß* Kohle enthalten; denn sie geben durch die *Destillation* kein bituminöses Oel, und in offenen Gefäßen erhitzt, verzehrt sich der Brennstoff derselben kohlenartig, ohne Rauch und Flamme.

2) Der Schwefelgehalt, welcher, durch den Verwitterungsproceß oxydirt, die zur Bildung des Alauns erforderliche Schwefelsäure giebt, befindet sich darin nicht mit Eisen zu Schwefelkies, (zufällige Beimengungen desselben abgerechnet), sondern auf eine noch nicht hinlänglich gekannte Art, mit dem Kohlengehalte innig verbunden. Das bestbewaffnete Auge vermag weder in dem rohen Erze, noch in dem sorgfältig geschlämmten Schliche desselben, Schwefelkiespuncte aufzufinden. In dieser innigen Verbindung mit der Kohle wird der Schwefel gegen das Auflösungsvermögen der Alkalien geschützt, und aus gleicher Ursache

findet auch keine Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas mittelst der Salzsäure Statt.

G.

Anlangend die Bestimmung der aufgefundenen Bestandtheile nach ihren quantitativen Verhältnissen, so ist solche mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, und wird vorzüglich durch die innige Vereinigung des Schwefels mit der Kohle erschweret, deren Trennung auf trocknem Wege nicht thunlich ist, ohne daß nicht zugleich neue gasförmige Verbindungen eintreten.

Die wesentlichen Bestandtheile, welche das Fossil zu Alaunerz specisiciren, sind die Alaunerde und der Schwefel. Das auf directem Zergliederungswege aufgefundene Verhältniß der erstern beträgt in 1000 Theilen des rohen Erzes 160 Theile. Das Verhältniß des, in Substanz nicht abscheidbaren, Schwefels ergiebt sich aus dem, durch die Behandlung des Erzes mit Salpetersäure erzeugten schwefelsauren Baryt. Aus 1000 Theilen des Erzes beträgt solcher (nach C.) 270 Theile. Zu dieser Menge tragen aber der Vitriol und der Gyps 46 Theile, und das schwefelsaure Kali, zu 15 Theilen in 1000 Theilen Erz angenommen, noch 20 Theile, bei; welche 66 Theilen, von jenen 270 Theilen abgezogen, 204 Theile übrig lassen. 204 Theile schwefelsaurer Baryt sind das Product von $90\frac{3}{4}$ Theilen Schwefelsäure von 1,850 eigenthümlichen Gewichts; diese aber sind wiederum das Erzeugniß von $28\frac{1}{2}$ Schwefel, welche mit Oxygen verbunden, $67\frac{1}{2}$ concrete Säuremasse, oder $90\frac{1}{2}$ flüssige Säure von 1,850 spec. Gewichts, geben. Wenn nun (nach E. b)

die Summe des Schwefels und der Kohle zu 225 Theilen angenommen werden kann, so würde, nach Abzug dieser $28\frac{1}{2}$ Theile Schwefel, der Kohlengehalt $196\frac{1}{2}$ betragen.

H.

Angenommen, daß 1000 Theile krystallisirten Alauns durch Zersetzung mit salzsaurem Baryt im Durchschnitt 945 Theile schwefelsauren Baryt geben, so würden die in 1000 Theilen des untersuchten Freienwalder Alaunerzes enthaltenen $28\frac{1}{2}$ Theile Schwefel so viel Schwefelsäure bilden können, daß unter dem dazu erforderlichen Zusatz von Kali, gegen 216 Theile Alaun erzeugt werden könnten, wozu es von dem alaunerdigen Bestandtheile des Erzes nicht viel mehr als des siebenten Theils bedürfte.

Daß aber auf den Alaunhütten die Menge des wirklich erzeugtwerdenden Alauns sehr weit hinter jenem Verhältniß zurückstehet, davon liegt der Grund in der Unvollkommenheit der auf den Alaunwerken gebräuchlichen Verwitterungsanstalten, bei welchen die Säuerung des Schwefels, und folglich auch die Bildung der schwefelsauren Alaunerde, nur auf der Oberfläche des, meistens nur gröblich zerkleinerten, Alaunerzes Statt finden kann, und daher nothwendig die bei weitem größere Menge des Erzes unzersetzt bleiben muß.

I.

Vorstehende Versuche gewähren nun von der Mischung des erdigen Alaunschiefers von Freienwalde in 1000 Theilen folgende Uebersicht:

Schwefel G. — — —			28,50
Kohle G. — — — —			196,50
Alaunerde D. e) — — —			160,
Kieselerde D. d) — — —			400,
Schwarzes Eisenoxyd (mit einer geringen Spur Manganesium) D. f)	72,5		
hiervon gehen ab, als Bestandtheil des Vitriols —	8,5		64,
Eisenvitriol A. c) — — —			18,
Gyps A. c) — — —			15,
Bittersalzerde E. c) — —			5,
Schwefelsaures Kali E. d) —			15,
Salzsaures Kali E. d) — —			5,
Wasser E. a) — — —			107,50
			1014,50

Ein oder anderer dieser Bestandtheile mögte vielleicht noch eine etwas genauere Bestimmung zulassen. Indessen ist eine Differenz von 1½ Procent Ueberschuß in der Zusammenrechnung der Bestandtheile bei diesem Gegenstande wohl nur als unbedeutend zu betrachten.

Nachtrag zu vorstehender Analyse des Alaunsteins von Tolfa.

Von Gay-Lussac.

(Aus einem Schreiben desselben an Berthollet.[1])

— Sie wissen, daß, um aus dem Alaunstein von Tolfa Alaun zu erhalten, man ihn nur rösten und ungefähr zwei Monate durch der Luft ausgesetzt lassen darf, mit der Vorsorge, ihn mehrmals des Tages zu begießen, damit er stets feucht sey. Vom zweiten Tage ab fängt der Alaun an, sich zu entwickeln, und wenn das Erz rein und zulänglich geröstet ist, so verwandelt es sich zuletzt in einen Brei, den man mit so wenig Wasser als möglich heiß auslaugt, um das Salz auszuziehen. Man hat nicht nöthig, der Lauge irgend etwas zuzusetzen, selbst nicht der Mutterlauge, die hinlänglich rein ist, um durch Verdunsten schönen Alaun zu geben; man bedient sich ihrer aber mit mehrerem Vortheil zur Auslaugung frischen Breies. Obgleich das Erz Eisenoxyd enthält, welches ihm oft eine rothe Farbe giebt, so ist es darin doch so sehr oxydirt, daß es sich nicht auflösen kann und vorzüglich

1) Annales de Chimie Nro. 65. Fruct. XIII. Tom. LV. P. 266-275. Vergl. die vorläufige Nachricht hierüber B. 5. S. 495. G.

eben daher kommt es, daß der Alaun, den man daraus erhält, so sehr gesucht ist. Er scheint demnach, daß der Alaunstein von Tolfa alle Bestandtheile des Alauns in dem eben erforderlichen Verhältnisse enthalte, und wenn man in den kieseligen Rückständen desselben Thonerde findet, so rührt dies wol von der Zersetzung eines Theils des Salzes durch das Feuer her.

Nach diesem leichten Abrisse der Operationen, denen man das Erz unterwirft, kann man fragen, worauf sie gegründet sind und was während derselben vorgehet. Ehe wir die Frage beantworten, wollen wir zuerst bemerken, daß der Alaunstein von Tolfa sehr dicht ist, und daß er, nach Herrn Vauquelin's Analyse, eine beträgtliche Menge Kieselerde enthält; das feingepülverte Erz verliert durch Auslaugen mit Wasser nichts, und die verdünnte Schwefelsäure greift es nur schwach an. Setzt man nun den Stein der ersten Operation aus, die in dem Calciniren bei Rothglühehitze besteht, so entwickeln sich viele Dämpfe von Wasser und schwefeliger Säure; er verliert folglich viel von seinem Gewicht und wie er vorher hart und dicht war, so wird er jetzt sehr zerreiblich und poröse. Laugt man ihn nun aus, so giebt er ein wenig Alaun; einige Zeit durch angefeuchtet aber, oder selbst unter Wasser erhalten, blähet er sich auf, spaltet sich und giebt dann den Alaun reichlich. Schließt man ihn mit etwas Wasser in ein bestimmtes Volum Luft ein, so entwickelt sich der Alaun ebenfalls, wiewohl die Luft weder in ihrer Beschaffenheit noch in ihrer Menge eine Veränderung erleidet. Der Alaun ist demnach nach dem Rösten bereits gebildet, und es könnte scheinen, als wenn diese Operation nur die Ver-

wandlung des Schwefels in Säure bezweckte; aber man kann sich leicht überzeugen, daß nicht dieses hier vorgehe.

Wir (Gay-Lussac und Morecchini) behandelten, wie schon längst Dolomieu und Vauquelin es thaten, rohen Alaunstein mit Kali. Hätte er Schwefel enthalten, so hätte das Kali, bei Auflösung der ganzen Masse, eine schwefelwasserstoffige Schwefelverbindung bilden müssen; mehrerer Versuche ungeachtet aber konnten wir kein Atom von Schwefel oder Schwefelwasserstoffgas entdecken; die Menge der Schwefelsäure hingegen war beträgtlich, denn die Flüssigkeit fällete, nachdem sie gesättigt worden war, die Blei- und Barytauflösung reichlich. Da das Erz bloß Schwefelsäure enthält, so kann man den schwefeligen Geruch während des Röstens nicht weiter aus dem Verbrennen des Schwefels erklären: aber wir werden bald die Ursache davon sehen.

Wozu dient demnach das Rösten des Erzes, wenn die Säure darin schon ganz gebildet ist, und warum kann man daraus den Alaun nicht unmittelbar ausziehen? Erinnern wir uns, daß es eine beträgtliche Menge Kieselerde enthält, die darin innig verbunden ist, und wir werden einsehen, daß, wie alle Bestandtheile des Erzes auf einander wirken, auch die Schwefelsäure ihre Wirkung auf die Kieselerde und Thonerde ausübt, das heißt, daß sie mit mehr Basis verbunden ist, als sie sättigen kann. Da nun diese Basis unauflöslich ist, so muß es auch das Gemisch seyn, und es mußte genau derselbe Fall eintreten, wie, wenn an der Stelle der Kieselerde Thonerde vorhanden gewesen wäre. Um jetzt eine Erklärung zu geben, so kann

es der Fall seyn, daß das Feuer, durch Austreibung des in dem Stein enthaltenen Wassers, mechanisch seinen Aggregatzustand aufhöbe, oder, daß es durch ungleiche Ausdehnung des Alauns und der Kieselerde ihre Scheidung bewirkte. Wie dem nun sei: die Wirkung der Kieselerde auf den Alaun kann man nicht in Zweifel ziehen; denn sie ist in diesem Erze die einzige Substanz, die sich der Auflösung jenes Salzes widersetzen könnte.

Was die Aussetzung des gerösteten Erzes an die Luft betrifft, so scheint es, da es bewiesen ist, daß die Säure sich darin schon ganz gebildet befindet, und daß es dann Alaun giebt, bloß dazu dienen zu sollen, ihm Zeit zu lassen, sich mit Wasser zu tränken und zu zerfallen. Wahrscheinlich könnte diese Operation gänzlich unter Wasser vor sich gehen: aber so wie der Kalk sich besser löscht, wenn er mit wenig Wasser benetzt, als wenn er darin eingesenkt ist, so könnte auch das Erz besser zerfallen, wenn es bloß befeuchtet ist.

Wir haben gesehen, daß der schwefelige Geruch, den man während des Röstens des Alaunerzes von Tolfa bemerkt, nicht von Verbrennung des Schwefels herrühren könne. Jetzt könnte man nun annehmen, daß der Alaun durch die Hitze zersetzt, und seine Säure durch die kohligen Dünste, die von dem Feuer, worauf man das Erz röstet, beständig aufsteigen, in schwefelige Säure umgeändert würde. Ehe wir darüber entscheiden, wollen wir nochmahls die Erfahrung zu Rathe ziehen.

Wir destillirten, in einer lutirten gläsernen Retorte, sehr reines Alaunerz, welches noch gar keiner Operation

unterworfen gewesen. Sobald als die Retorte anfing roth zu glühen, entwickelte sich etwas brennbares Gas, welches mit blauer Flamme brannte, nachher ging eine sehr große Menge schwefeligsaures Gas, welches mit Sauerstoffgas gemengt war, und ein wenig Schwefelsäure über. Nachdem wir die Retorte aus dem Feuer genommen hatten, fanden wir, daß diejenigen Stücke, die dem Feuer am stärksten ausgesetzt gewesen waren, gar keinen Geschmack mehr besaßen, wogegen die aus der Mitte, die einen weniger heftigen Feuersgrad erlitten hatten, einen sehr starken besaßen. Um das, was in dieser ersten Operation vorgegangen war, mehr aufzuklären, destillirten wir solches Erz, das geröstet worden war. Die Producte waren ebenfalls noch etwas Schwefelsäure und viel schwefelige Säure mit Sauerstoffgas. Endlich nahmen wir schönen Alaun von Tolfa, und destillirten ihn, nachdem er vorher seines Krystallisationswassers beraubt worden. Sobald er roth glühete, entwickelte sich auch viel schwefelige Säure und Sauerstoffgas mit ein wenig Schwefelsäure verbunden, und der Rückstand in der Retorte bestand aus zwei Substanzen, deren die eine, am meisten dem Feuer ausgesetzt gewesene, geschmacklos war, die andere, aus der Mitte, noch ganz den Geschmack des Alauns besaß.

Diese Versuche beweisen, erstlich, daß in dem rohen Alaunerz von Tolfa die Schwefelsäure schon existire und, zweitens, daß der Alaun sich in der Hitze zersetze und seine Säure sich in schwefelige Säure und Sauerstoffgas umändere: eine Thatsache, die noch nicht bekannt war, und welche die chemische Theorie interessiren kann. Man kann

daraus noch ein leichtes Mittel ziehen, Sauerstoffgas zu erhalten, und es wird dieses, nachdem es mit einem schwach alkalischen Wasser gewaschen worden, ohne Zweifel viel reiner seyn, als das aus dem Salpeter gezogene.

Diese Zersetzung des Alauns durch Hitze ist der des Salpeters analog. Da sie bei einer Temperatur eintritt, welche niedriger ist, als die, bei welcher der Schwefel, durch lebhafte Verbrennung, sich in Schwefelsäure verwandelt, so muß man wohl daraus schließen, daß die Thonerde die Bestandtheile der Schwefelsäure ungleich verdichtet habe, daß die Hitze sie daher auch ungleich ausdehne und sie so nöthige, sich zu trennen. Einer davon muß sich früher entwickeln, als der andere: da wir sie aber stets zusammen erhalten haben, so können wir nicht sagen, welcher der erste ist.

Aus allem Vorhergesagten sieht man nun, daß der schwefelige Geruch, der während des Brennens des Alaunsteins gespürt wird, offenbar von der Zersetzung des darin befindlichen Alauns herrühre. Man kann daraus schließen, daß, je mehr schwefelige Säure sich entwickelt haben wird, desto mehr Thonerde wird in Freiheit gesetzt seyn. Bei der Art zu brennen, die man jetzt befolgt, wird das Erz in ungefähr faustgroßen, manchmahl noch größern, Stücken angewandt: es muß also Alaun zersetzt werden, denn das Innere der Stücke kann unmöglich denselben Hitzgrad erhalten, als der äußere Theil. Herr Regny, Director der Fabrike, sagte uns, daß diese Calcination sehr mißlich sey, daß man sie nur bei Nacht vornehmen könne, weil sich das Ende derselben durch eine Art von

Sprudeln (bouillonnement) auf der Oberfläche und durch eine Veränderung der Farbe anzeige. Ist das Brennen nicht weit genug gediehen, so giebt ein Theil des Erzes keinen Alaun; ist es im Gegentheil wieder zu weit geschritten, so wird Alaun zersetzt, was in der That Statt hat, sobald man schwefeligen Geruch empfindet. Diese Zersetzung zeigt sich nicht nur durch die Thonerde, die man in dem Rückstande findet, und durch den kubischen Alaun, den man in den Mutterlaugenbehältern erhält, sondern Herr Regny sagte uns auch, es träte bisweilen der Fall ein, daß, wenn man die Alaunlauge in der Pfanne zu lange sieden ließe, sich unauflöslicher, oder mit der Basis gesättigter, Alaun absetzt. Es hat uns indessen geschienen, daß die Rückstände an Thonerde nicht viel enthielten und jetzt, da Hr. Regny mehrere nützliche Abänderungen in der Fabrikation getroffen hat, wird sich deren darin noch weniger finden. Man kann sich indessen nicht des Glaubens enthalten, daß, wenn man die Röstöfen auf eine andere Art construirte, und das Erz in kleinere Stücke zerschlüge, dies nicht sehr vortheilhaft seyn sollte.

Dies sind die Versuche, die wir über das Alaunerz von Tolfa angestellt haben. Sie lassen noch viel zu wünschen übrig; die wenige Zeit aber, die wir ihnen, nach meiner Rückkehr von Tolfa nach Rom, nur widmen konnten, verhinderte uns, sie mit der Genauigkeit auszuführen, als wir selbst fühlen, daß es nöthig gewesen wäre, so wie verschiedene Versuche anzustellen, die uns seitdem einfielen. Denn es verdiente ohne Zweifel untersucht zu werden, ob der Alaun, nach Art der salpetersauren Salze, welche die

Hitze zu salpetrigsauren umändert, in ein schwefeligsaures Salz verwandelt werden kann; ferner, ob auch die übrigen schwefelsauren Salze, die keiner vollkommenen Neutralisirung fähig sind, wie die schwefelsaure Glycine, die schwefelsaure Thonerde u. s. w., eine ähnliche Zersetzung erleiden können, wie der Alaun.

5.

Chemische Analyse der kleinen Gerste (Hordeum vulgare).

Von Heinrich Einhof.

Die Versuche, welche ich mit der kleinen Gerste angestellt habe, beziehen sich nicht allein auf die reifen Körner derselben, sondern auch auf die unreifen, so wie auf den unreifen und reifen Stengel, mit seinen Blättern. Ich glaubte, daß es nicht unnütz seyn würde, eine vergleichende Analyse der verschiedenen Theile dieses Gewächses, in den verschiedenen Perioden seines Wachsthums zu unternehmen, indem ich hoffte, dadurch auf Beobachtungen über die Bildung der unmittelbaren Bestandtheile und den vielleicht Statt findenden Uebergang der einen Substanz in die andere, geleitet zu werden. So viel ich weiß, besitzen wir dergleichen Analysen von Pflanzenkörpern noch nicht, so wichtig sie übrigens für uns seyn könnten und so groß auch der Einfluß derselben auf unsere Kenntniß des Vegetations-

actes werden würde. Ich habe, einiger Umstände wegen, meinen Arbeiten nicht die Vollständigkeit geben können, welche ich ihnen zu geben wünschte, schmeichle mir indessen, hie und da einige nicht ganz unwichtige Thatsachen mittheilen zu können.

Die grünen Gerstenstengel, welche zu meinen Versuchen dienten, waren in einem fetten Gartenboden gezogen, hingegen die unreifen und reifen Körner, so wie das Stroh, auf einem mageren Lehmboden gewachsen. Diese verschiedene Wahl war nicht absichtlich, sondern die Folge einer langen Unterbrechung meiner Arbeiten.

A. Untersuchung der grünen Gerstenstengel.

1. Die Aehren waren bei den, zur Untersuchung angewandten, Gerstenstengeln noch nicht entwickelt und noch nicht völlig aus ihren Kappen herausgetreten. Sie wurden von den Stengeln abgesondert und nur allein diese, nebst ihren Blättern, zu den Versuchen genommen.

Sechszehn Unzen derselben zerschnitten, und einer mäßigen Ofenwärme so lange ausgesetzt, bis sie nichts mehr von ihrem Gewichte einbüßten, hinterließen 2 Unzen und 6 Quentchen trocknes Kraut, mithin hatten sie 13 Unzen 2 Quentchen Feuchtigkeit verloren.

2. Sechszehn Unzen zerschnittene Halme wurden zerstampft und durch Auspressen von ihrem Safte befreiet. Die rückständige faserige Substanz wurde wiederholt so lange mit Wasser gedrückt und ausgepreßt, bis die zuletzt erhaltene Flüssigkeit wasserhell ablief.

Der faserige Rückstand hatte eine weiße, in das Grüne

schielende, Farbe. Er zeigte sich wie Pflanzenfaser. Sein Gewicht betrug trocken 1 Unze 4 Quentch. 10 Gran.

Die in 2. erhaltene Flüssigkeit war undurchsichtig, hatte eine grüne Farbe und einen krautartigen Geruch und Geschmack. Während einiger Stunden Ruhe setzte sich nichts daraus ab. In einer Wärme von 60° bis 70° R. konnte sie zum Gerinnen gebracht werden, wobei sich eine grüne Substanz absonderte und die Flüssigkeit durchsichtig und von gelblicher Farbe wurde.

Sie wurde auf ein dichtes leinenes Tuch gebracht, und lief, mit Hinterlassung einer schön grünen und milde anzufühlenden Substanz, klar durch. Der auf dem Tuche gebliebene Rückstand, wurde noch einige Mahle mit kaltem Wasser nachgewaschen und der vierte Theil desselben, in einer gelinden Wärme, ausgetrocknet. Er hinterließ 47 Gran trockne Substanz. Für das Ganze dieser grünen Materie kommen demnach 3 Quentchen 8 Gran in Rechnung.

Der filtrirte Saft hatte eine gelbliche Farbe und größten Theils seinen krautigen Geruch verloren. Er wurde aufgekocht, wodurch weiße Flocken zum Vorschein kamen, die durch ein Filter gesammelt wurden, alle Eigenschaften des Pflanzeneiweißes zeigten und getrocknet 48 Gr. wogen.

4. In der bis auf zwei Drittel ihres Gewichts abgedampften Flüssigkeit, wurden durch Kalkwasser, salpetersaures Quecksilber, essigsaures Blei, schwefelsaures Silber, reines Ammonium und kleesaures Kali starke Trübungen hervorgebracht. Laccmuspapier wurde gleich stark geröthet. Ich setzte dem Safte so lange Kalkwasser zu, bis sich noch ein

ein Niederschlag bildete. Nachdem dieser abgesondert war, wurde die klare Flüssigkeit der Luft ausgesetzt, damit sich die überschüssige Kalkerde durch die Kohlensäure der Atmosphäre niederschlagen mögte. Als dies geschehen war, konnte ich durch kleesaures Kali keinen Kalk mehr in der Flüssigkeit finden; die freie Säure hatte demnach keine auflösliche Verbindung mit dem Kalke gebildet, und mußte sich in dem Niederschlage wieder finden lassen. Letzterer hatte, durch etwas damit verbundene vegetabilische Materie, feucht eine graue und trocken eine schwarze Farbe. Ich behandelte ihn, auf die bekannte Art, mit Schwefelsäure, neutralisirte die saure Flüssigkeit mit Ammonium und brachte das Salz, nach Abscheidung des Gypses, zur Trockne. Durch Glühen, wobei sich nichts von einer vegetabilischen Säure zeigte, blieb Phosphorsäure zurück.

5. Zur Darstellung der in Wasser auflöslichen Theile wurden andere 16 Unzen Gerstenstengel wie in 2. behandelt. Nachdem von dem Safte durch ein Filter die grüne Substanz und durch Aufkochen das Eiweiß abgesondert war, wurde derselbe bis zur Extractdicke abgeraucht. Während dieser Arbeit bildete sich ein schwaches Häutchen von Extractivstoff auf der Oberfläche der Flüssigkeit, und es schieden sich noch einige Flocken von Eiweiß ab, die besonders gesammelt wurden, und deren Gewicht im trocknen Zustande 6 Gran betrug.

Das erhaltene Extract wog 4 Quentchen 26 Gran. Es hatte eine dunkelbraune Farbe, einen schwachen, aber nicht krautigen, Geruch und einen widerlich bittern Geschmack.

schielende, Farbe. Er zeigte sich wie Pflanzenfaser. Sein Gewicht betrug trocken 1 Unze 4 Quentch. 10 Gran.

Die in 2. erhaltene Flüssigkeit war undurchsichtig, hatte eine grüne Farbe und einen krautartigen Geruch und Geschmack. Während einiger Stunden Ruhe setzte sich nichts daraus ab. In einer Wärme von 60° bis 70° R. konnte sie zum Gerinnen gebracht werden, wobei sich eine grüne Substanz absonderte und die Flüssigkeit durchsichtig und von gelblicher Farbe wurde.

Sie wurde auf ein dichtes leinenes Tuch gebracht, und lief, mit Hinterlassung einer schön grünen und milde anzufühlenden Substanz, klar durch. Der auf dem Tuche gebliebene Rückstand, wurde noch einige Mahle mit kaltem Wasser nachgewaschen und der vierte Theil desselben, in einer gelinden Wärme, ausgetrocknet. Er hinterließ 47 Gran trockne Substanz. Für das Ganze dieser grünen Materie kommen demnach 3 Quentchen 8 Gran in Rechnung.

Der filtrirte Saft hatte eine gelbliche Farbe und größten Theils seinen krautigen Geruch verloren. Er wurde aufgekocht, wodurch weiße Flocken zum Vorschein kamen, die durch ein Filter gesammelt wurden, alle Eigenschaften des Pflanzeneiweißes zeigten und getrocknet 48 Gr. wogen.

4. In der bis auf zwei Drittel ihres Gewichts abgedampften Flüssigkeit, wurden durch Kalkwasser, salpetersaures Quecksilber, essigsaures Blei, schwefelsaures Silber, reines Ammonium und kleesaures Kali starke Trübungen hervorgebracht. Laccmuspapier wurde gleich stark geröthet. Ich setzte dem Safte so lange Kalkwasser zu, bis sich noch

ein

ein Niederschlag bildete. Nachdem dieser abgesondert war, wurde die klare Flüssigkeit der Luft ausgesetzt, damit sich die überschüssige Kalkerde durch die Kohlensäure der Atmosphäre niederschlagen mögte. Als dies geschehen war, konnte ich durch kleesaures Kali keinen Kalk mehr in der Flüssigkeit finden; die freie Säure hatte demnach keine auflösliche Verbindung mit dem Kalke gebildet, und mußte sich in dem Niederschlage wieder finden lassen. Letzterer hatte, durch etwas damit verbundene vegetabilische Materie, feucht eine graue und trocken eine schwarze Farbe. Ich behandelte ihn, auf die bekannte Art, mit Schwefelsäure, neutralisirte die saure Flüssigkeit mit Ammonium und brachte das Salz, nach Abscheidung des Gypses, zur Trockne. Durch Glühen, wobei sich nichts von einer vegetabilischen Säure zeigte, blieb Phosphorsäure zurück.

5. Zur Darstellung der in Wasser auflöslichen Theile wurden andere 16 Unzen Gerstenstengel wie in 2. behandelt. Nachdem von dem Safte durch ein Filter die grüne Substanz und durch Aufkochen das Eiweiß abgesondert war, wurde derselbe bis zur Extractdicke abgeraucht. Während dieser Arbeit bildete sich ein schwaches Häutchen von Extractivstoff auf der Oberfläche der Flüssigkeit, und es schieden sich noch einige Flocken von Eiweiß ab, die besonders gesammelt wurden, und deren Gewicht im trocknen Zustande 6 Gran betrug.

Das erhaltene Extract wog 4 Quentchen 26 Gran. Es hatte eine dunkelbraune Farbe, einen schwachen, aber nicht krautigen, Geruch und einen widerlich bittern Geschmack

Ich übergoß die ganze Menge desselben mit Alkohol und digerirte sie so lange mit frischen Quantitäten, bis er nichts mehr aufzunehmen schien. Der unaufgelöste Rückstand wog feucht 34 Gran. Er hatte eine graue Farbe, war wenig zusammenhängend und geschmacklos. In kaltem Wasser löste er sich nicht auf; er vertheilte sich darin aber sehr leicht, ohne sich bald wieder abzuscheiden. Beim Sieden wurde ebenfalls nichts aufgelöst; die graue Substanz gerann und fiel nun leichter zu Boden.

Ein Theil derselben wurde mit schwacher Salpetersäure übergossen. Diese nahm etwa den dritten Theil davon auf. Nach Abstumpfung der vorstechenden Säure wurde die Auflösung durch salpetersaures Blei, salpetersaures Quecksilber, durch kleesaures Kali, Kalkwasser und Ammonium gefällt. Ich halte demnach die aufgelöste Substanz für phosphorsauren Kalk.

Einen andern Theil kochte ich mit ätzender Kalilauge, wodurch ebenfalls eine gewisse Menge aufgelöst wurde. Durch den Zusatz von Säuren setzte sich aus der alkalischen Lauge ein käsiger Niederschlag ab, der ausgewaschen und auf Kohlen geworfen den Geruch sengender Federn verbreitete. Er war erhärtetes Eiweiß. Der von dem Kali unaufgelöste Theil löste sich ganz in Salpetersäure auf.

6. Die geistigen Extractionen (5.) waren dunkelbraun und besaßen einen quittenähnlichen Geruch. Sie wurden mit Wasser versetzt und der Alkohol abdestillirt. In dem wässerigen Rückstande schwamm etwas einer grauen Materie, welche von der Beschaffenheit der in 5. angeführten zu seyn schien, ihrer geringen Menge wegen aber nicht un-

tersucht werden konnte. Bei der gelinden Verdampfung der wässerigen Auflösung bildeten sich auf der Oberfläche derselben Häutchen von Extractivstoff. Der Rückstand hatte die Form eines steifen Extracts; er war dunkelbraun und besaß einen wenig bittern, unangenehmen Geschmack. Er wog 3 Quentchen 45 Gran.

Der Aether löste nichts Bedeutendes davon auf; er erhielt nach vierzehntägiger Digestion eine wenig gelbliche Farbe. War er nicht frei von Alkohol oder Wasser, so wurde das hineingetragene Extract flüssig, indem es den Alkohol oder das Wasser anzog und sich darin auflöste.

Eine wässerige Auflösung des Extracts wurde mit Alaunauflösung, deren überschüssige Säure abgestumpft war, vermischt und aufgekocht. In der Flüssigkeit bildete sich dann ein hellbraunes Sediment.

Salzsaures Zinn brachte in der Auflösung einen häufigen braunen Niederschlag hervor, und oxygenirtsalzsaurer Dunst zersetzte dieselbe auf der Stelle, wobei sich ein hellgelbes Pulver niederschlug.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, daß diese Materie E x t r a c t i v s t o f f war.

7. Es war mir noch die Untersuchung der in 3. erwähnten, durch das Filter abgeschiedenen, grünen Materie übrig. Die genauere Kenntniß dieser, unter dem Namen grünes Satzmehl bekannten, Substanz, schien mir wichtig genug, zumahl, da sie einen Bestandtheil aller grünen Theile der Vegetabilien zu seyn scheint. Schon andere Chemiker haben Bemerkungen über dieselbe geliefert, und unter die-

sen verdienen die von Proust [1]) vorzüglich mit meinen Beobachtungen verglichen zu werden.

Wurde das ausgewaschene grüne Satzmehl in kaltes Wasser gerührt, so stellte es damit eine Flüssigkeit dar, welche, in ihrem äußeren Ansehen, ganz mit dem frischgepreßten Saft übereinstimmte. Das grüne Satzmehl setzte sich nicht aus dem Wasser ab, konnte aber durch das Filtriren leicht wieder davon geschieden werden. In einer Wärme, die noch nicht den Siedepunct des Wassers erreichte, gerann dasselbe. Das Wasser löste in der Siedhitze nichts davon auf.

Das grüne Satzmehl besaß den krautartigen Geruch der zerstampften grünen Gerstenstengel in einem vorzüglichen Grade, während der filtrirte Saft wenig davon zeigte. Selbst wiederholtes Auswaschen konnte bei jenem den Geruch nicht vermindern. Beim Sieden mit Wasser verschwand er indessen größten Theils; geschah dieses in einem Destillationsapparat, so fand sich beim Destillat der Geruch, modificirt, wieder.

Als ich das Satzmehl, mit Wasser gemengt, an einen warmen Ort stellete, ging es binnen einigen Tagen in eine stinkende Fäulniß über. Ein silberner Löffel, der mit der faulenden Masse in Berührung gebracht wurde, lief schwarz an; mit gebranntem Kalk zusammengerieben, entwickelte sich daraus ein starker Geruch nach Ammonium. Das in Wasser getragene grüne Satzmehl wurde durch Galläpfelaufguß, durch alle Salze, durch kleesaure und

1) Siehe dieses Journal Bd. 1. S. 284.

ätzende Alkalien, durch Kalkwasser, durch Salpetersäure; Schwefelsäure und oxydirte Salzsäure zum Gerinnen gebracht. Die Säuren zerstörten die grüne Farbe und verwandelten sie in eine schmutzig graue.

Das ätzende Kali löste das grüne Satzmehl, mit Hinterlassung einer weißlichen Substanz, auf. Die Auflösung war grün, sie wurde durch alle Säuren zersetzt, wobei sich ein grünlichweißer Niederschlag bildete.

Aetherische und fette Oele, Aether und Alkohol wurden schön grün gefärbt, als sie mit dem grünen Satzmehl in die Wärme gestellt wurden.

Der Aether ließ das Aufgelöste gleich fahren, als er in Wasser aufgelöst wurde: es sonderte sich eine grüne körnige Substanz ab, die sich fest an die Wände des Glases hing. Der Alkohol trübte sich zwar bei seiner Vermischung mit Wasser, allein auch nach einer geraumen Zeit schlug sich nichts nieder.

Der Alkohol, womit das grüne Satzmehl digerirt war, wurde auf der Stelle entfärbt, als er mit oxydirtsalzsaurem Dunst zusammengebracht wurde. Er trübte sich und setzte ein gelbliches Pulver ab, welches, nach seiner Abscheidung, sich in kochendem Alkohol auflöste, aber beim Erkalten zum Theil sich wieder abschied. Der entfärbte Alkohol trübte sich mit Wasser; es schlug sich aber nichts nieder.

Auch im Sonnenlichte wurde die grüne geistige Tinctur gebleicht; sie erhielt eine hellgelbe Farbe und ließ ein grünliches Pulver fallen. Es schien mir, als wenn die atmosphärische Luft, die im Gefäße war, ihr Sauerstoffgas

verloren hatte, denn ein glimmender Holzspahn wurde gleich darin ausgelöscht.

Beim Trocknen schrumpfte das grüne Satzmehl sehr zusammen und lieferte eine dunkelgrüne, brüchige, geruch- und geschmacklose Substanz. Diese erweichte sich in kaltem Wasser; auf Kohlen geworfen stieß sie den Geruch eines brennenden thierischen Körpers aus.

8. Der Alkohol schien mir das beste Mittel zu seyn, das grüne Satzmehl seines färbenden Princips zu berauben. Ich übergoß einen Theil desselben in feuchtem Zustande mit 12 Theilen Alkohol. Die Digestion mit neuen Quantitäten Alkohol mußte 15 Mahl wiederholt werden, ehe der zuletzt aufgegossene nicht mehr gefärbt wurde. Alles färbende Princip konnte aber durch den Alkohol nicht weggebracht werden, denn der Rückstand schielte immer noch ins Grüne. Ich habe gefunden, daß es die Arbeit der Extraction erschwert, wenn man das Gemenge erhitzt; vielleicht bringt die Wärme, indem sie das Satzmehl erhärtet, eine genauere Verbindung seiner unmittelbaren Bestandtheile hervor.

Der vom Alkohol ausgezogene Rückstand hatte eine graue ins Grüne fallende Farbe. Er war nicht dehnbar, sondern bildete eine krümliche Masse. Die eine Hälfte wurde getrocknet, wobei sie eine schwarze Farbe bekam, aber krümlich blieb.

Die ungetrocknete graue Substanz verbrannte auf Kohlen mit dem Geruche sengender Federn. Sie löste sich nicht im Aether und ätherischen Oelen auf.

Die Essigsäure nahm einen geringen Antheil davon auf, der durch Laugensalze wieder gefällt wurde; andere

schwache, oder mit Wasser verdünnte Säuren zeigten keine Wirkung darauf; durch oxydirte Salzsäure wurde sie ganz ihrer grünen Farbe beraubt.

Aetzende Kalilauge löste den größten Theil derselben auf. Durch einen Zusatz von Säuren ließ sich aus der Auflösung ein käsiger Niederschlag erzeugen, der sich wie thierische Substanzen verhielt.

Der vom Kali unangegriffene Theil bestand in einer faserigen Substanz, die keine der Eigenschaften des aufgelösten Körpers besaß, sich vielmehr wie Pflanzenfaser zeigte. Ihr Gewicht mogte etwa den zwanzigsten Theil der angewandten grauen Substanz betragen.

Die eben angeführten Eigenschaften des in Alkohol unauflöslichen, in ätzendem Kali aber auflösbaren, Theils des grünen Satzmehls stimmen mit denen des erhärteten Pflanzeneyweißes überein. Nimt man hiezu noch die Eigenschaft des Satzmehls, in der Wärme zu gerinnen, so wird man keinen Anstand nehmen, denselben für erhärtetes Pflanzeneyweiß zu halten.

9. Alle geistige Auflösungen des färbenden Princips des grünen Satzmehls wurden zusammengegossen, mit wenigem Wasser versetzt, und der Alkohol abgezogen. Im Rückstande schwammen grüne Körner, die durch ein Filter abgesondert wurden. Das durchgelaufene war trübe und hatte eine grünliche Farbe. Es wurde, mit X bezeichnet, zur weitern Untersuchung an die Seite gestellt.

Die im Filter zurückgebliebene grüne körnige Substanz wurde einige Mahle mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Sie hatte ganz den specifischen Geruch des Bienen-

wachses, ließ sich in der Wärme zusammenkneten und dehnen. In einem Löffel erhitzt, wurde sie weich und kam in einen breiartigen Fluß; bei steigender Hitze stieß sie einen starken Geruch aus, der wie der Rauch von einem Gemisch aus Wachs und Talg, unter ähnlichen Umständen, roch.

In Aether löste sich die grüne Substanz leichter und in größerer Menge auf, wie in Alkohol. Die Auflösung wurde durch Wasser zersetzt und das Aufgelöste in grünen Körnern wieder abgeschieden. Aetherische und fette Oele lösen die grüne Substanz reichlich und leicht auf.

Ein Theil derselben wurde in ätzende Kalilauge getragen und damit gekocht; sie wurde von demselben gänzlich aufgenommen und dabei ein starker seifenartiger Geruch entwickelt. Die Mischung verhielt sich wie Seife; durch alle Säuren wurde sie zerlegt und die aufgelöste Materie mit grauweißer Farbe abgesondert.

Ein anderer Theil der grünen Substanz wurde in dünne Blättchen geknetet und diese der Einwirkung der flüssigen oxydirten Salzsäure ausgesetzt. Die grüne Farbe veränderte sich zuerst in eine strohgelbe und diese endlich in Weiß. Nachdem die ganze Masse gebleicht war, wurde sie unter erwärmtem Wasser geknetet und ausgewaschen.

Der Alkohol löste jetzt einen weit geringern Theil davon auf, wie von der ungebleichten Substanz. Wurde er damit gekocht und noch heiß filtrirt, so trübte er sich beim Erkalten und ließ einen Theil des Aufgelösten fallen.

Zwischen den Zähnen gekäuet verhielt sich die gebleichte Substanz ganz wie Wachs.

Die oben erwähnte, mit X bezeichnete, grünliche Flüssigkeit gab bei ihrer Verdampfung einen grünen stark nach Wachs riechenden Rückstand, der sich in Wasser erweichte und damit wieder die vorige Flüssigkeit bildete. Sie wurde mit oxydirter Salzsäure vermischt, wobei sich ein gelblicher Körper niederschlug, der sich wie die vorhin angeführte, mit Salzsäure gebleichte, Substanz verhielt.

Ich glaube, durch diese mit dem färbenden Theile des grünen Satzmehls angestellte Versuche berechtigt zu seyn, denselben mit dem Namen Pflanzenwachs bezeichnen zu können.

10. Durch die angeführten Versuche war mein Vorrath von ungebleichtem Pflanzenwachs so sehr eingeschmolzen, daß ich nur eine kleine Menge desselben zum Einäschern bestimmen konnte. Dieses geschah in einem kleinen Porcellain-Tiegel. Das grüne Wachs wurde weich, stieß einen starken Rauch aus und verkohlte sich endlich. Die Asche war von weißer Farbe und betrug nur einige Gran. Sie wurde in Salzsäure getragen, in welcher sie sich mit starkem Aufbrausen, und unter Entwickelung von geschwefeltem Wasserstoffgas, auflöste. Die Auflösung wurde mit Ammonium abgestumpft. Blausaures Kali schlug keinen metallischen Stoff daraus nieder; kleesaures Kali fällete Kalk; reines Ammonium und Kalkwasser erregten keine Trübung. Hieraus ergiebt sich, daß weder Eisen- noch Braunsteinoxyd, noch Bittererde, Thonerde und phosphorsaurer Kalk zu den Bestandtheilen der Asche gerechnet werden dürfen.

11. Die aus 16 Unzen grünen Gerstenstengeln abge-

schiedenen Substanzen waren in folgenden Quantitäten darin befindlich:

		Unzen	Quentch.	Gran
Flüchtige Theile	(1)	13	2	—
Pflanzenfaser	(2)	1	4	10
Eiweiß	(3 und 5)	—	—	54
Grünes Satzmehl	(2)	—	3	8
Phosphorsaurer Kalk mit Pflanzeneiweiß	(5)	—	—	34
Extractivstoff	(6)	—	3	45
		15	6	31

B. Untersuchung der reifen Gerstenstengel (Stroh)

Sechszehn Unzen zerschnittenes Gerstenstroh, das von seinen Aehren befreiet war, hinterließen nach dem Trocknen 14 Unzen 2 Quentchen.

13. Eine eben so große Menge Stroh wurde, zerschnitten, einige Mahle mit kaltem Wasser infundirt. Die erstern Infusionen hatten eine hellbraune Farbe; die letztern waren aber kaum etwas gefärbt. Sie waren trübe und ließen sich schwer durch das Filter klären. Nachdem sie bis auf ein Viertel verdampft waren, hatten sie sich noch mehr getrübt. Sie wurden filtrirt und hinterließen auf dem Filter Pflanzeneiweiß von grauer Farbe, dessen Gewicht trocken 2 Quentchen 4 Gran betrug.

14. Das durch Verdampfung concentrirte Gersteninfusum röthete das Laccmuspapier. Es wurde durch schwefelsaures Silber und Barytauflösung wenig verändert. Kalk-

wasser, salpetersaures Quecksilber, schwefelsaures Eisen und Ammonium brachten aber starke weiße Niederschläge darin hervor. Das durch Kalkwasser erhaltene Präcipitat verhielt sich wie phosphorsaurer Kalk.

Ein auf dieselbe Art bereitetes Infusum von 16 Unzen Stroh lieferte durch Verdampfung, nach Absonderung des Eiweißes, ein Extract, dessen Gewicht 3 Quentch. 10 Gran betrug. Dasselbe hatte eine dunkelbraune Farbe, einen widerlich bittern Geschmack und keinen auszeichnenden Geruch. Es wurde mit A bezeichnet an die Seite gestellt.

15. Das durch Wasser ausgezogene Stroh wurde mit dem zwölffachen Gewichte Wasser ausgekocht und die Abkochung mit einer gleichen Menge Wasser so lange wiederholt, bis dieses nichts mehr aufzunehmen schien. Die Auszüge schmeckten sehr bitter; sie waren trübe und rötheten das Laccmuspapier nicht. Bei ihrer Verdampfung bildeten sich Flocken von unauflöslichem Extractivstoff. Die Flüssigkeit nahm, jemehr sie in die Enge gebracht wurde, einen desto stärker bittern Geschmack an und hinterließ endlich ein hellbraunes Extract, das im Geruch und Geschmack Aehnlichkeit mit dem Extracte des Quassienholzes zeigte. Es wurde von neuem in Wasser aufgelöst; die Auflösung war sehr trübe. Durch das Filter geklärt und von neuem verdampft, gab sie 16 Quentchen 54 Gran Rückstand. Er wurde, mit B bezeichnet, bei Seite gesetzt.

Die im Filter gebliebene Substanz war hellbraun und pulverförmig. Sie wog 1 Quentchen 7 Gran. In einem Porcellain-Tiegel der Rothglühehitze ausgesetzt, wurde sie zuerst schwarz, nach einigen Minuten weiß und sehr locker.

schiedenen Substanzen waren in folgenden Quantitäten darin befindlich:

		Unzen	Quentch.	Gran
Flüchtige Theile	(1)	13	2	—
Pflanzenfaser	(2)	1	4	10
Eiweiß	(3 und 5)	—	—	54
Grünes Satzmehl	(2)	—	3	8
Phosphorsaurer Kalk mit Pflanzeneiweiß	(5)	—	—	34
Extractivstoff	(6)	—	3	45
		15	6	31

B. Untersuchung der reifen Gerstenstengel (Stroh)

Sechszehn Unzen zerschnittenes Gerstenstroh, das von seinen Aehren befreiet war, hinterließen nach dem Trocknen 14 Unzen 2 Quentchen.

13. Eine eben so große Menge Stroh wurde, zerschnitten, einige Mahle mit kaltem Wasser infundirt. Die erstern Infusionen hatten eine hellbraune Farbe; die letztern waren aber kaum etwas gefärbt. Sie waren trübe und ließen sich schwer durch das Filter klären. Nachdem sie bis auf ein Viertel verdampft waren, hatten sie sich noch mehr getrübt. Sie wurden filtrirt und hinterließen auf dem Filter Pflanzeneiweiß von grauer Farbe, dessen Gewicht trocken 2 Quentchen 4 Gran betrug.

14. Das durch Verdampfung concentrirte Gersteninfusum röthete das Laccmuspapier. Es wurde durch schwefelsaures Silber und Barytauflösung wenig verändert. Kalk-

wasser, salpetersaures Quecksilber, schwefelsaures Eisen und Ammonium brachten aber starke weiße Niederschläge darin hervor. Das durch Kalkwasser erhaltene Präcipitat verhielt sich wie phosphorsaurer Kalk.

Ein auf dieselbe Art bereitetes Infusum von 16 Unzen Stroh lieferte durch Verdampfung, nach Absonderung des Eiweißes, ein Extract, dessen Gewicht 3 Quentch. 10 Gran betrug. Dasselbe hatte eine dunkelbraune Farbe, einen widerlich bittern Geschmack und keinen auszeichnenden Geruch. Es wurde mit A bezeichnet an die Seite gestellt.

15. Das durch Wasser ausgezogene Stroh wurde mit dem zwölffachen Gewichte Wasser ausgekocht und die Abkochung mit einer gleichen Menge Wasser so lange wiederholt, bis dieses nichts mehr aufzunehmen schien. Die Auszüge schmeckten sehr bitter; sie waren trübe und rötheten das Laccmuspapier nicht. Bei ihrer Verdampfung bildeten sich Flocken von unauflöslichem Extractivstoff. Die Flüssigkeit nahm, jemehr sie in die Enge gebracht wurde, einen desto stärker bittern Geschmack an und hinterließ endlich ein hellbraunes Extract, das im Geruch und Geschmack Aehnlichkeit mit dem Extracte des Quassienholzes zeigte. Es wurde von neuem in Wasser aufgelöst; die Auflösung war sehr trübe. Durch das Filter geklärt und von neuem verdampft, gab sie 16 Quentchen 54 Gran Rückstand. Er wurde, mit B bezeichnet, bei Seite gesetzt.

Die im Filter gebliebene Substanz war hellbraun und pulverförmig. Sie wog 1 Quentchen 7 Gran. In einem Porcellain-Tiegel der Rothglühehitze ausgesetzt, wurde sie zuerst schwarz, nach einigen Minuten weiß und sehr locker.

Ihr Gewicht betrug jetzt 57 Gran. Ich übergoß sie mit Salpetersäure und stellte sie damit in Digestion. Die Säure schien nichts aufzunehmen. Nach Abstumpfung derselben durch Ammonium, wurde indessen darin durch kleesaures Kali ein geringer Niederschlag erzeugt, der etwa 1 Gran wiegen mogte, nach dessen Absonderung die Flüssigkeit durch reines Kali keine Veränderung mehr erlitt. Der von der Säure zurückgelassene Theil des weißen Pulvers wurde mit Kali mäßig geglühet, die Masse in Salzsäure aufgeweicht und das Ganze bis zur Trockne verdunstet. Die Salzmasse wurde in Wasser aufgelöst; es blieb reine Kieselerde zurück, welche geglühet 55 Gran wog. Die davon befriete Auflösung erlitt durch Kaliauflösung noch eine sehr schwache Trübung.

16. Das Infusum des Strohes, aus welchem das Extract A. 14. erhalten war, hatte während seiner Verdampfung auf der Oberfläche keine unauflösliche Flocken gebildet. Ich vermuthete daher, daß es keinen Extractivstoff besäße. Bei einer wiederholten Auflösung und langsamen Verdunstung des Extracts zeigten sich indessen schwache Häutchen von unauflöslichem Extractivstoff, deren Entstehung bei weitem langsamer vor sich ging, wie unter gleichen Umständen bei dem Extracte B.

Das Extract A wurde wiederholt mit Alkohol so lange digerirt, bis derselbe nicht mehr gefärbt wurde. Der Alkohol wurde dunkelbraun und erhielt einen bitterlichen Geschmack. Nachdem derselbe mit etwas Wasser versetzt und abdestillirt war, gab der wässerige Rückstand durch Verdampfung 1 Quentchen 48 Gran eines braunen extract-

ähnlichen Körpers, der sich in Wasser wieder klar auflöste. Auf der Auflösung bildete sich, bei langsamer Verdunstung, ein dünnes Häutchen; sie wurde durch oxydirte Salzsäure, Alaun- und Zinnauflösung zersetzt. — Der Aether schien nichts von dem Extracte aufzunehmen.

17. Der von dem Alkohol zurückgelassene Antheil des Extracts (16) hatte eine braune Farbe und einen geringen bittern Geschmack. In kaltem Wasser löste er sich bis auf einen geringen Rückstand, der unauflöslicher Extractivstoff zu seyn schien, auf. Die filtrirte Auflösung erzeugte, in der Wärme, auf ihrer Oberfläche Häutchen, die sich schneller bildeten, als bei der wässerigen Auflösung des in Weingeist auflösbaren Theils des Extracts. Sie verhielt sich eben so wie diese gegen oxydirte Salzsäure, Zinnauflösung und Alaunauflösung.

18. Das Extract B verhielt sich auf eine ähnliche Art, wie das Extract A. Es theilte dem Alkohol beinahe ein Drittel seines Gewichts mit, und dieser vom Alkohol aufgelöste Theil sowohl, wie der in demselben nicht auflösliche Rückstand, zeigten an der Atmosphäre, gegen Alaun- und Zinnauflösung und oxydirte Salzsäure, ein fast gleiches Verhalten. Die wässerige Auflösung des letztern erzeugte schneller und in größerer Menge den unauflöslichen Extractivstoff, wie die des erstern; sie schmeckte nur wenig bitter, dahingegen diese eine sehr große Bitterkeit besaß.

Obgleich dem einen Theil dieser Extracte eine Eigenschaft des Extractivstoffes, die Auflöslichkeit in Alkohol mangelte, so stimmen doch seine übrigen Eigenschaften so

sehr mit denen überein, welche man als characterische Unterscheidungszeichen des Extractivstoffes ansieht, daß ich ihn, so wie den in Alkohol auflöslichen Theil der Extracte, mit dem Namen Extractivstoff bezeichnen werde.

19. Das ausgekochte Stroh (15) wog, nach dem es ausgetrocknet war, 11 Unzen 2 Quentchen.

Ein Theil desselben wurde, einige Minuten, mit schwacher Kalilauge gesiedet. Die vorher wasserhelle Lauge wurde bräunlich gefärbt. Bei ihrer Sättigung mit Schwefelsäure fällete sich eine schmutziggraue Substanz, die, nachdem sie einige Mahle ausgewaschen war, sich wie eine thierische Substanz verhielt.

20. Vier Unzen zerschnittenes Stroh wurden mit Alkohol übergossen und das Gemenge bis zum Sieden erhitzt. Der noch heiß filtrirte Weingeist war gelblich gefärbt und klar. Beim Erkalten trübte er sich aber und setzte ein gelbliches Pulver ab. Er wurde mit Wasser vermischt, wobei eine milchige Trübung entstand. Nach Absonderung des Alkohols, durch die Destillation, schwammen in der rückständigen wässerigen Flüssigkeit gelbliche Körner, die, nachdem sie in einem Filter gesammelt und getrocknet waren, sich in der Wärme zusammenkneten ließen und eine dehnbare Masse gaben, die sich, zwischen den Zähnen gekäuet, wie Wachs verhielt. Sie löste sich in Aether in geringer Menge auf und ließ sich durch Wasser wieder davon abscheiden. Von den Alkalien wurde sie unter Entwickelung eines seifenartigen Geruchs aufgenommen und sonderte sich, bei Neutralisirung derselben durch Säure, als ein käsiger Körper wieder ab. In der Wärme erweichte sie sich und kam in einen breiartigen Fluß.

Ich halte diese Substanz für Pflanzenwachs.

Aus diesem und dem in 19. angeführten Versuche ergiebt sich, daß sich die Bestandtheile des grünen Satzmehls ebenfalls in dem Strohe befinden; ihre Mengen habe ich nicht auszumitteln gesucht, da die gänzliche Befreiung des Strohes davon sehr schwierig ist, und weil es mir genügte, zu wissen, daß sie darin gegenwärtig sind.

21. Die aus 16 Unzen Gerstenstroh ausgeschiedenen Substanzen bestanden in folgenden:

	Unzen	Quentch.	Gran
Flüchtige Theile (12)	1	6	
Pflanzeneiweiß (13)	—	2	10
Extractivstoff (15 und 16)	2	4	4
Kieselerde (15)	—	—	55
Pflanzenfaser mit einer unbestimmten Menge erhärteten Eiweißes und Pflanzenwachses (19 u. 20)	11	2	—
	15	7	9

C. Untersuchung der unreifen Gerstenkörner.

22. Die, zur Untersuchung genommenen, unreifen Körner waren völlig ausgewachsen. Sie ließen sich leicht zerdrücken und gaben dann eine milchige zähe Flüssigkeit. Völlig ausgetrocknet hinterließen 6 Unzen derselben 2 Unzen 7 Quentchen.

23. Sechs Unzen, von den Kelchspelzen sorgfältig befreiete, Gerstenkörner wurden mit Wasser in einem Porcellain-Mörser zerdrückt und die Masse so oft mit Wasser ausgewaschen, bis dieses zuletzt ungetrübt ablief.

Die zurückgebliebenen grünen Spelzen wurden zerstampft und mit kaltem Wasser ausgewaschen; sie erhielten eine grünlichgraue Farbe. Beim Trocknen hinterließen sie 7 Quentchen 40 Gran Pflanzenfaser. Das grüngefärbte Wasser hinterließ durch Filtriren grünes Satzmehl, das getrocknet aber nur 5 Gran betrug. Das durchgelaufene Wasser sonderte beim Aufkochen wenige Flocken von Eiweiß ab, und gab durch Verdampfung eine unbedeutende Menge eines braunen Extracts.

24. Die Flüssigkeit, welche ich durch das Zerdrücken und Auswaschen der Gerstenkörner zuerst erhalten hatte, war milchig. Es setzte sich aus derselben ein weißes Mehl ab, nach dessen Absonderung die Flüssigkeit noch trübe blieb, durch längere Ruhe aber nichts weiter absonderte. Sie wurde filtrirt und hinterließ eine schleimige Substanz von grünlichgrauer Farbe. Die Hälfte davon getrocknet gab 21 Gran (für das Ganze also 42 Gran) einer schwarzen brüchigen Materie. Die andere Hälfte zeigte folgende Eigenschaften:

Mäßig abgetrocknet war sie dehnbar, wie Thon; auf Kohlen geworfen stieß sie den Geruch eines brennenden thierischen Körpers aus. In kochendem Wasser war diese Substanz nicht auflösbar; von ätzendem Kali wurde sie aufgenommen und durch Säuren aus der Auflösung als ein weißer Körper niedergeschlagen; der Essig löste sie ebenfalls auf und diese Verbindung ließ sich durch Alkalien zersetzen. Der Alkohol löste sie fast gänzlich und in beträgtlicher Menge auf. Die Auflösung wurde durch Zusatz von Wasser milchig. Galläpfeltinctur erregte in dieser Mischung ein

ein käseartiges Sediment. Diese Materie ist demnach für Kleber anzusehen.

25. Die von Kleber befreiete Flüssigkeit (24) hatte eine gelbliche Farbe; sie wurde aufgekocht, wobei sich Eiweiß absonderte, dessen Gewicht trocken 11 Gran betrug. Die vom Eiweiß abgeschiedene Flüssigkeit röthete Lacmuspapier; sie erlitt durch Kalkwasser, salpetersaures Blei und schwefelsaures Eisen starke weiße Trübungen; nur wenig getrübt wurde sie durch reines Ammonium, schwefelsaures Silber, kleesaures Kali und Galläpfeltinctur. Diese Reagentien zeigten also Phosphorsäure, phosphorsauren Kalk, Salzsäure und leimige Substanz an.

26. Bei ihrer Verdampfung hinterließ sie 4 Quentch. eines hellbraunen, widerlich und schwach süß schmeckenden Extracts. Durch Behandlung mit Alkohol, Abziehung der, mit etwas Wasser versetzten, geistigen Extractionen und durch Verdampfung der rückständigen Flüssigkeit, worin einige Flocken von Kleber schwammen, wurden 2 Quentchen 40 Gran eines hellbraunen durchsichtigen Syrups erhalten, der nur wenige Süßigkeit besaß und sich in Aether nur in sehr geringer Menge auflöste. Die Auflösung desselben wurde durch Zinnauflösung gefällt, erlitt aber keine Veränderung als sie, mit Alaunauflösung versetzt, gekocht wurde. Bei ihrer Vermischung mit oxydirter Salzsäure trübte sie sich nicht. Ich bezeichne diese Substanz mit dem Namen süße Materie der grünen Gerste.

27. Der vom Alkohol nicht aufgelöste Theil des Extracts war hellbraun, wog 1 Quentchen 16 Gran, löste sich im Wasser zu einer braunen trüben Flüssigkeit auf, die

beim Filtriren auf dem Filter eine voluminöse, schleimige, graue Substanz zurückließ, die beim Trocknen sehr zusammenschrumpfte und nur 2 Gran einer dunkelbraunen brüchigen Substanz hinterließ, die sich wie die in 5. verhielt. Die filtrirte, dunkelbraune, Auflösung des Extracts zeigte bei ihrer langsamen Verdunstung auf ihrer Oberfläche ein feines glänzendes Häutchen; sie wurde durch Alaun- und Zinnauflösung und durch oxydirte Salzsäure zersetzt. Nachdem sie in die Enge gebracht war, lieferte sie ein braunes Extract, das nicht schleimig war und einen bitterlichen Geschmack besaß. Dieser Theil zeigte also die von den Chemikern angenommenen Eigenschaften des Extractivstoffs, als welchen ich ihn bezeichne.

28. Das Mehl, welches sich in 24. absetzte, wurde mit vielem Wasser aufgerührt. Es sonderten sich, in verschiedenen Zeiten, zwei verschiedene Substanzen ab: zuerst eine lockere grauweiße Materie und dann ein körnigeres, dem Stärkmehl ähnliches, Pulver. Dieses wurde von jener, durch Abschwemmen, geschieden und wog getrocknet 7 Quentchen. Die trockenen Stücke waren blendend weiß, zerfielen leicht in kaltem Wasser und lösten sich, in der Kochhitze, in demselben zu einem durchsichtigen Kleister auf. Sie waren demnach Stärkmehl.

29. Der zweite, zuerst aus dem Wasser sich absetzende, Theil des Mehls hatte, feucht und trocken, eine graue Farbe. Alkohol löste Kleber daraus auf. Mit Wasser angerührt und gekocht gab er einen undurchsichtigen Schleim, der mit Galläpfeltinctur milchig wurde, und, mit mehrerem Wasser verdünnt, in der Ruhe eine faserige, wahr-

scheinlich von dem innern Zellgewebe der Körner herrühende, Substanz absetzte. Der Kleber, die faserige Substanz und das Stärkmehl betrugen 6, 18 und 10 Gran.

30. Sechs Unzen grüne Gerstenkörner gaben mir durch vorstehende Untersuchung:

		Unz.	Qu.	Gr.
Grünes Satzmehl, Pflanzenfaser, Extract	Grüne Hülse (23)	—	7	40
	Eiweiß mit phosphorsaurem Kalk (25 u. 27)	—	—	13
	Kleber (24 und 29)	—	—	51
	Süßliche Materie (26)	—	2	40
	Extractivstoff (27)	—	1	16
	Stärkmehl (28 u. 29)	—	7	—
	Flüchtige Theile (22)	3	1	—
	Hülsige Substanz (29	—	—	18
		5	5	8

D. Untersuchung der reifen Gerstenkörner.

31. Acht Unzen reife Gerstenkörner wurden ausgetrocknet. Sie hinterließen 7 Unzen 50 Gran. Bei feuchter Witterung an einen luftigen Ort gelegt, hatten sie binnen acht Tagen 6 Quentchen und innerhalb 15 Tagen das Ganze ihres Verlustes wieder angezogen.

Dieselbe Menge feingebeuteltes Gerstenmehl verlor durch das Austrocknen 6 Quentchen und schon binnen acht Tagen hatte es die ganze Menge seiner verlornen Feuchtigkeit wieder aufgenommen.

32. Acht Unzen in Wasser eingeweichte Gerstenkörner wurden zerdrückt und durch wiederholtes Auswaschen die

äußern Hülsen von dem mehligen Bestandtheil geschieden. Die milchige Flüssigkeit ging bald in eine saure Gährung über, ohne vorher eine bemerkbare weinige überstanden zu haben. Sie wurde acht Tage an einen warmen Ort gestellt und das Mehl oft aufgerührt. Dieses schien sich, dem Aeußern nach, wenig zu verändern; es sonderte sich aus demselben kein reines Stärkmehl ab. Die von dem Mehl befreieten Spelzen wogen getrocknet 12 Quentchen.

32. Acht Unzen Gerstenmehl wurden mit Wasser zu einem steifen Teig angerührt und dieser in einem Tuche so lange unter Wasser geknetet, bis dasselbe zuletzt ungetrübt ablief. Im Tuche blieb ein schmutziggelber bräunlicher Rückstand, der sich durch Drücken zwischen Papier größten Theils von seiner Feuchtigkeit befreien ließ. Beim Trocknen hinterließ er 4 Quentchen 20 Gran. Er wurde zur weitern Untersuchung zurückgelegt.

33. Das mit Wasser ausgeschiedene Mehl setzte sich nur langsam daraus ab. Die Flüssigkeit wurde durch Ruhe nicht klar und lief auch schwer durch das Filter, daher sie, um eine Gährung zu verhüten, an einen kühlen Ort gestellt wurde. Die filtrirte Flüssigkeit hatte eine schwache Weinfarbe; bis zur Hälfte verdampft, sonderte sich Eiweiß in grauweißen Flocken ab, dessen Gewicht trocken 44 Gr. betrug.

34. Jetzt hatte der Mehlaufguß die Farbe von Malagawein angenommen. Er wurde durch Lacmuspapier stark geröthet und erlitt durch kohlensaures Kali eine Trübung, die bei Zusatz von ätzendem Kali nicht wieder verschwand; Kalkwasser und schwefelsaures Eisen erregten in

demselben starke weiße Niederschläge; Galläpfelaufguß, schwefelsaures Silber, kleesaures Kali, Ammonium brachten Trübungen hervor; durch Barytauflösung aber wurde der Aufguß gar nicht verändert. Durch Verdampfen hinterließ er ein zähes, widerlich süß schmeckendes, Extract von hellbrauner Farbe, das 7 Quentchen wog.

35. Es wurde wiederholt mit Alkohol digerirt, der 3 Quentchen 5 Gran unaufgelöst ließ. Dieser Rückstand war grauweiß, getrocknet zog er die Feuchtigkeit der Luft nicht an, war im Munde klebrig, wie Mimosengummi und besaß keinen merklichen Geschmack. In Wasser löste er sich zu einer klebrigen und zähen, aber trüben, Flüssigkeit auf, die bei stärkerer Verdünnung ein weißes Pulver fallen ließ, welches getrocknet 9 Gran wog und sich wie das in 5. verhielt. Nach dessen Absonderung gab die Flüssigkeit durch Verdunstung eine Substanz, die sich ganz wie Pflanzenschleim verhielt.

36. Die spirituöse Auflösung (35) des Extracts wurde wie in 26. behandelt. Es wurde dadurch, wie dort, Kleber erhalten, der noch feucht 10 Gran, im trocknen Zustande 6 Gran wog; und die davon befreiete Flüssigkeit gab 3 Quentchen 20 Gran eines sehr süß schmeckenden Extracts, das sich übrigens wie das in 26. verhielt. Ich bezeichne es als die süße Materie der Gerste.

37. Da das Kalkwasser den Gerstenmehlaufguß fällete, so glaubte ich es gut zur Abscheidung der freien Säure desselben anwenden zu können. Ein von dem Eiweißstoff befreieter Aufguß von 8 Unzen Mehl wurde daher wie in 4. behandelt; die atmosphärische Kohlensäure

vermogte dies Mahl nicht, den überschüssigen Kalk zu fällen. Von dem erhaltenen, nach dem Trocknen braungefärbten, Niederschlage wurde ein Theil eingeäschert. Die Asche löste sich, mit einigem Aufbrausen, in Salpetersäure auf und wurde durch Ammonium größten Theils wieder gefället; die Auflösung wurde, nach Abstumpfung der freien Säure durch Quecksilber- und Bleiauflösung stark niedergeschlagen. Der andere Theil des erhaltenen Niederschlages gab, durch Zersetzung mit Schwefelsäure u. s. w., Phosphorsäure.

38. Das ausgewaschene Gerstenmehl (35) wurde in eine große Menge Wasser getragen. Es sonderte sich unverändert wieder ab und durch diesen Handgriff ließ sich aus demselben also nicht, wie aus dem Mehl der unreifen Gerstenkörner und des Roggens [2]), Stärkmehl gewinnen. Das Wasser wurde abgegossen, das Mehl, durch Auspressen zwischen Papier, von dem größten Theile der Feuchtigkeit befreiet, hierauf mit Alkohol übergossen und digerirt. Dieser trübte sich, als er mit Wasser vermischt wurde. Das Verfahren wurde mit frischem Alkohol acht Mahl wiederholt, da sich dann der zuletzt aufgegossene mit Wasser nicht mehr trübte. Von den mit etwas Wasser versetzten Tincturen wurde der Alkohol abdestillirt; im Rückstande schwamm ein hellgelbes Pulver, welches sich zwar zusammenballen ließ, allein keine zähe dehnbare Masse gab, übrigens sich ganz wie Kleber verhielt. Von dem aus den unreifen Körnern erhaltenen unterschied sich dieser Kleber besonders dadurch, daß er in weit geringerer Menge vom Alkohol

2) Siehe dieses Journal Bd. 5. S. 131 u. f.

aufgenommen wurde, und ätzende Lauge ihn nicht so leicht auflöste, wie jenen. Das Gewicht desselben betrug feucht 70 Gran, trocken 51 Gran.

39. Schon das äußere Ansehen des mit Alkohol behandelten Gerstenmehls zeigte mir, daß es noch kein reines Stärkmehl sey. Es gab, mit Wasser gekocht, einen trüben Kleister, der durch Galläpfelaufguß noch mehr getrübt wurde.

Aus andern Versuchen wußte ich, daß eine Auflösung des ätzenden Kali in Weingeist das Stärkmehl nicht angreife, hingegen den Kleber leicht auflöse [3]) und diesen durch Zusatz von Säuren zum Theil wieder fallen läßt. Ich glaubte sonach dadurch eine gänzliche Zerlegung des Gerstenmehls bewirken zu können, und ließ es daher in einer Auflösung aus 1 Theil kaustischem Kali in 8 Theilen Alkohol scharf digeriren und endlich kochen. Die Flüssigkeit wurde dunkelbraun, das rückständige Mehl aber hellbraun gefärbt; bei mehrmaliger Wiederholung dieser Arbeit wurde jedes Mahl der Alkohol stark gefärbt und die Farbe des Mehls dunkler, woraus sich schon auf eine Zersetzung seiner zu trennenden Bestandtheile schließen ließ.

3) Eine solche Auflösung nimt ebenfalls das erhärtete Eiweiß auf. Ich bemerkte bei einer solchen Auflösung, daß sich das Eiweiß zwar durch Säuren abscheiden ließ, allein die niedergefallene schwammige Substanz sich, nachdem der Alkohol abgeschieden war, in der wässerigen Flüssigkeit, die an der Luft stand, wieder auflöste. Durch Verdampfung derselben schied sich das Eiweiß wieder ab; die niedergefallenen Flocken lösten sich aber in vielem Wasser wieder auf und wurden durch Galläpfelaufguß gefällt. E.

Das braune Mehl wurde mit Alkohol, dem etwas concentrirte Essigsäure zugesetzt war, ausgewaschen. Getrocknet gab es eine Substanz, die das Ansehen des Tischlerleims besaß, und sich in kaltem Wasser zu einer trüben kleisterartigen, braunen Flüssigkeit auflöste. Die mit der Kaliauflösung erhaltenen Tincturen wurden beim Neutralisiren mit Essigsäure kaum getrübt. Nach Abziehung des Alkohols blieb eine braune klare Flüssigkeit zurück, in welcher Galläpfeltinctur keine Veränderung bewirkte.

Man sieht hieraus, daß, obgleich der kalihaltige Weingeist den Kleber und das Stärkmehl, in abgesondertem Zustande, nicht merklich verändert, derselbe dennoch eine Zersetzung, oder eine starke Umänderung derselben, hervorbringt, wenn beide vermischt sind.

40. Eben so wenig konnte ich das Amylum des Gerstenmehls rein darstellen, als ich dieses, nachdem es vorher mit Wasser und Alkohol ausgezogen worden, öfters mit einem Gemische aus Alkohol und concentrirter Essigsäure digerirte. Der mit Essigsäure versetzte Alkohol löste zwar, nachdem der reine nichts mehr aufgenommen hatte, ein wenig Kleber auf, allein das Mehl war noch immer nicht reines Amylum: ein daraus mit Wasser gekochter Kleister war trübe und wurde durch Galläpfelaufguß noch stärker getrübt.

41. Nach C. L. Cadet's Versuchen [4]) löste sich der in Fäulniß übergegangene Kleber leicht in Alkohol auf, und

4) S. Scherer's allgemeines Journal der Chemie Bd. 9. S. 569.

nach den bisherigen Erfahrungen widersteht das Amylum der Gährung und Fäulniß sehr stark. Ich glaubte daher, daß eine freiwillige Zersetzung des Mehls meiner Absicht zu Hülfe kommen würde. Um dieses zu versuchen, wurde Gerstenmehl mit Wasser und Alkohol ausgezogen, nachher in acht Mahl so viel kaltes Wasser getragen, und das Gemenge an einen warmen Ort gestellt. Nach einigen Tagen stieß es einen starken Geruch nach Salpetersäure aus und ein darüber gehaltener, mit Ammonium befeuchteter, Stöpsel erregte weiße Dämpfe. Nach acht Tagen reagirte die Flüssigkeit wie eine Säure; sie stieß den Geruch des Essigs aus; es bildete sich in dieser Periode auf der Oberfläche derselben eine starke schleimige Haut. Nach drei Wochen roch das Gemenge wie faulendes Fleisch. Jetzt war die filtrirte Flüssigkeit bräunlich; bei ihrer Verdampfung sonderte sich Kleber daraus ab. Das Mehl selbst hatte, nachdem es von seiner Feuchtigkeit befreiet war, fast dasselbe Ansehen, wie das frische Gerstenmehl; seine Farbe war etwas mehr gelblich. Alkohol, womit dasselbe jetzt digerirt wurde, löste zwar Kleber daraus auf, allein der Rückstand konnte auch durch vielfältige Wiederholung dieses Verfahrens nicht in den Zustand des reinen Amylums gebracht werden. Es behielt noch immer einen thierischen Stoff in seiner Mischung.

42. Aus den Erscheinungen, welche sich mir, bei der bezweckten Zerlegung des Gerstenmehls, darboten, muß ich schließen, daß ein Theil des Klebers desselben, durch die Vegetation, in einen Zustand gebracht wurde, in welchem er den Auflösungsmitteln, die ihn sonst aufzunehmen im

Stande sind, widersteht, und daß nur dieser allein dem Amylum, in dem durch Wasser und Weingeist ausgezogenen Gerstenmehl, anhänge. Nach den angeführten mißglückten Versuchen, dasselbe ganz davon zu befreien, mußte ich mein Vorhaben, es gänzlich zu zerlegen, vorerst aufgeben, da mir andere Arbeiten eine längere Verweilung bei diesem Gegenstande nicht gestatteten.

43. Die in 32. angeführte krümliche Substanz verbreitete, auf Kohlen geworfen, einen starken Brodtgeruch. Sie gab mit Wasser gekocht einen undurchsichtigen Brei, der bei stärkerer Verdünnung eine fadige Substanz absetzte, die ich für die innern Häute und das Zellgewebe der Gerstenkörner halte: sie ließ sich durch Kochen im Wasser nicht auflösen, war in ätzendem Kali und in Weingeist unauflöslich und verbrannte mit dem Geruche brennender animalischer Körper. Der durch Wasser verdünnte Brei setzte sich als eine gallertartige Materie wieder ab; er wurde durch Galläpfelaufguß milchig: Erscheinungen, die auf die Gegenwart des Stärkmehls und einer thierischen Substanz hindeuten. Die Hälfte der krümlichen Materie wurde mit Alkohol wiederholt digerirt. Dieser löste 8 Gran Kleber auf; der Rückstand behielt aber immer einen Theil davon zurück, wie mir die Galläpfeltinctur zeigte.

Ich sehe diesemnach jene Substanz für eine Verbindung von Kleber, Stärkmehl und hülsiger Substanz an, und bezeichne sie mit dem Namen faserige Materie des Gerstenmehls.

44. Die Quantität von Kleber, welche ich, durch verschiedene Behandlungsweise des Mehls, aus diesem abge-

schieden habe, beträgt für 8 Unzen Mehl 2 Quentchen 15 Gran im feuchten Zustande. Das Resultat meiner Zerlegung besteht daher in folgenden:

Acht Unzen reife Gerstenkörner enthalten

	Unzen	Quentch.	Gran
Flüchtige Theile (31)	—	7	10
Hülse (32) —	1	4	—
Mehl — —	5	4	50
	8	—	—

Acht Unzen Gerstenmehl gaben:

Feuchtigkeit (31) —	—	6	—
Eiweiß (33) —	—	—	44
Süße Materie (36)	—	3	20
Pflanzenschleim (35)	—	2	56
Phosphorsauren Kalk mit Eiweiß (35) —	—	—	9
Kleber — —	—	2	15
Faserige Materie (32)	—	4	20
Amylum mit noch beigemischtem Kleber —	5	3	—
	7 U.	6 Q.	44 Gr.

E. Untersuchung des Rostes (Rubigo).

45. Der Rost ist eine Krankheit der Gerste und des Hafers, welche mit dem Brande des Weitzens große Aehnlichkeit hat. Er überfällt oft jene Pflanzen, wenn sie im Begriff sind, ihre Körner zur Vollständigkeit zu bringen. Die noch grünen Spelzen einzelner oder aller Körner einer Aehre schwellen an und werden mit einem schwarzen Pul-

ver angefüllt, das endlich, nachdem die Spelzen geplatzt sind, als ein feiner Staub, durch den Wind weggeführt wird.

Es ist nicht meine Absicht, hier über die Ursachen der Entstehung dieser Krankheit etwas zu sagen. Botaniker und öconomische Schriftsteller haben schon sehr viel über diesen Gegenstand geschrieben; der größte Theil derselben aber nur, anstatt die Sache aufzuklären, seine falsche Ansichten beurkundet.

Meine hier anzuführenden Bemerkungen beziehen sich bloß auf einige chemische Versuche, die ich mit dem schwarzen Staube der Gerste angestellt habe.

Der schwarze Staub des Rostes röthete, als ich ihn anfeuchtete stark das Laccmuspapier. Mit Wasser angeknetet gab er keinen mehlartigen Brei. Das kalte Wasser, so wie das kochende nahmen wenig davon auf; durch letzteres erhielt er keine kleisterartige Beschaffenheit.

Das mit kaltem Wasser bereitete Infusum des schwarzen Pulvers, so wie die Abkochung desselben rötheten nach einigen Minuten das Laccmuspapier. Bei ihrer Verdunstung sonderten sich wenige schwarze Flocken ab. Sie hinterließen eine unbedeutende Menge eines schwarzen Extracts von säuerlichem Geschmack. Die Auflösung in wenigem Wasser reagirte auf Laccmuspapier stark. Sie wurde durch Kalkwasser und salpetersaures Blei sehr stark getrübt, durch schwefelsaures Silber entstand nur eine geringe Trübung. Kohlensaure Alkalien, reines Ammonium und kleesaures Kali veränderten dieselbe gar nicht.

Durch weitere Versuche überzeugte ich mich, daß der



durch Kalkwasser bewirkte Niederschlag phosphorsaure Kalkerde sey.

Das mehrere Mahle mit Wasser ausgekochte Pulver hatte die Eigenschaft, das Laccmuspapier stark zu röthen, nicht verloren. Ich vermuthete im Anfange, daß die Phosphorsäure vielleicht im Ueberschuß an Kalkerde gebunden demselben beigemischt sey. Allein schon der Umstand, daß sich in der wässerigen Abkochung des Pulvers keine Kalkerde fand, brachte mich, so wie folgender Versuch, von meiner Meinung zurück. Ich digerirte einen Theil des schwarzen Pulvers mit schwacher Salpetersäure. Diese blieb wasserhell und schien auf das Pulver keine Wirkung zu äußern; als sie mit Ammonium neutralisirt wurde, schlug sich nichts daraus nieder.

Der Alkohol, mit welchem der schwarze Staub digerirt wurde, erhielt eine hellbraune Farbe. Bei seiner Vermischung mit Wasser wurde er nicht getrübt. Als der Alkohol durch die Destillation von diesem Gemische getrennt war, schwammen in der rückständigen Flüssigkeit einige Flocken, welche sich wie eine thierische Substanz verhielten.

Auf Kohlen geworfen verbreitete der schwarze Staub den Geruch sengender Federn. Dieses war noch der Fall, als er mehrere Mahl mit Alkohol gekocht war. Ich trug daher, um den diesen Geruch bewirkenden Stoff abzuscheiden, das mit Weingeist ausgezogene Pulver in kaustische Kalilauge. Hierbei entwickelte sich kein Geruch nach Ammonium. Das Gemenge wurde nicht gallertartig, welches der Fall gewesen seyn würde, wenn es Amylum in seiner Mischung gehabt hätte. Die Lauge wurde dunkelbraun ge-

färbt, Säuren fälleten daraus eine thierische Substanz in schwarzbraunen Flocken, nach deren Absonderung die Flüssigkeit wasserhell wurde.

Das mehrere Mahle mit Kalilauge ausgekochte Pulver gab getrocknet einen spröden, harten und schwarzen Körper, der auf Kohlen geworfen glimmte, ohne einen starken Rauch auszustoßen. Dieser roch wie der Rauch brennender vegetabilischer Körper. Ein Theil desselben gab bei seiner Verkohlung, in einem verschlossenen Gefäße, beinahe ¾ Theile Kohle.

Aus der Kalilauge, womit der schwarze Staub gekocht war, schlug, nachdem sie durch Säuren neutralisirt und die thierische Substanz abgeschieden war, Kalkwasser phosphorsauren Kalk nieder.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, daß der Staub des Rostes kein Amylum enthalte, daß er vielmehr aus einer thierischen Materie, einem der Kohle ähnlichen Körper und freier Phosphorsäure zusammengesetzt sey.

* * *

Die Unterschiede, welche unter den unmittelbaren Bestandtheilen der jungen Gerstenstengel und des Strohes Statt fanden, waren in Hinsicht der Quantität bei dem Pflanzeneiweiß und in Hinsicht der Qualität bei dem Extractivstoff vorzüglich bemerkbar. Das trockne Stroh gab an Eiweiß fast nur die Hälfte von dem, was das trockne grüne Gerstenkraut von dieser Substanz lieferte. Es ist indessen aus diesem Umstande nicht zu schließen, daß es sich in geringerer Quantität in demselben befinde, als in den grünen Stengeln, da während des Reifens ein Theil Ei-

weiß erhärtet und im Wasser unauflöslich geworden seyn kann.

Der Extractivstoff des Strohes unterschied sich, wie oben gezeigt ist, besonders durch seine größere Bitterkeit und die Unauflöslichkeit in Alkohol, welche ein Theil desselben besaß, von dem Extractivstoffe der grünen Stengel. Seine Auflösungen in Wasser wurden durch die Atmosphäre schneller zersetzt, wie die wässerigen Auflösungen des letztern. — Die Auflöslichkeit des Extractivstoffes in Alkohol, welche in einigen chemischen Werken als ein Character desselben angegeben wird, kann, wie ich glaube, nicht mehr allgemeingültig seyn. Ueberhaupt scheint mir der wesentliche Character des Extractivstoffes, wodurch er sich von andern nähern Bestandtheilen des Pflanzenreichs unterscheidet, nur in der Veränderung zu liegen, welche er durch das Sauerstoffgas der Atmosphäre erleidet. [5]) Das Verhalten

5) Durch diesen Character wissen wir eigentlich noch nichts über die Natur des sogenannten Extractivstoffs: man dreht sich dabei immer im Zirkel. Man frägt: was ist Extractivstoff? — Was die Veränderung durch oxydirende Substanzen erleidet. Was ist das, so dieser Veränderung unterworfen ist? — der Extractivstoff. Was ist denn aber der Extractivstoff, ehe er diese Veränderung erlitten hat? wie stellt man ihn rein dar? welche sind seine Eigenschaften in diesem reinen Zustande? Ich zweifele, daß man sich bis jetzt diese Fragen aufgeworfen, noch weniger beantwortet habe, und ich fürchte, daß bei näherer Untersuchung der Begriff des Extractivstoffs sich als ein gänzlich unbestimmter ergeben werde. Saussure hat gezeigt, daß das, was man bisher für eine Oxydirung hielt, eigentlich eine Dehydrogenirung sey. Kann diese Veränderung nicht mehreren, übrigens ganz verschiedenen, Bestandtheilen der Pflanzen, bis zu dem Punkt eines gewissen Gleichgewichts, widerfahren? In

gegen Alaunauflösung, Metallsalze und oxydirte Salzsäure hat er mit andern unmittelbaren Substanzen der Pflanzen gemein. Der Schleim der Getreidearten, der Erbsen, Saubohnen und Schminkbohnen wird durch die angeführten Materien auf eine ähnliche Art verändert: die Auflösungen desselben in Wasser zersetzen sich dadurch eben so schnell, wie

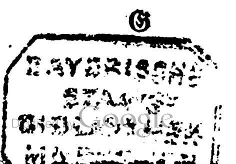
vielen Fällen wird man auch, bei aufmerksamer Ansicht, sich nicht erwehren können, die Erscheinungen, die man dem Extractivstoff zuschreibt, zum Theil mit auf Rechnung des Kalks zu setzen, der in die Auszüge der Pflanzentheile übergeht, besonders bei den adstringirenden Gewächsen. — Ueber die Auflöslichkeit des Extractivstoffs in Alkohol hat Vauquelin (in seiner Abhandlung über denselben in Scherer's Journal Bd. 2. S. 255 u. f.) sich nicht erklärt. Jene Angabe, die Herr Einhof hier in Anspruch nimt, scheint daher entstanden zu seyn, daß einige Chemiker angefangen haben, den sogenannten Seifenstoff, die Materia hermaphrodita des Boerhave, und Extractivstoff, des Vauquelin, als Synonyme zu gebrauchen und ersteren als den eigentlichen Extractivstoff anzusehen. Dies kann aber nicht Statt finden. Der sogenannte Seifenstoff ist gewiß eine eigenthümlich characterisirte Substanz, die allerdings auch, bis zu einem gewissen Punkt, jene von Saussure bestimmte Veränderung erleiden können mag, aber, wie ich bei einigen Versuchen gefunden habe, auch nur bis auf einen gewissen Punkt: dann verschwindet der angebliche Character des Extractivstoffs. Dagegen zeichnet sich der Seifenstoff, außer durch seine Auflöslichkeit in Wasser und Alkohol und seine Unauflöslichkeit in Aether, auch dadurch aus, daß er der Weingährung fähig ist, und daß Salpetersäure reine Zuckersäure, ohne Milchzuckersäure, daraus erzeugt. Die nähern Bestandtheile der Pflanzen ordnen sich, unter andern, in drei große Klassen, deren Normalausdruck das Harz, der Schleim, der Zucker ist. Letztere beide unterscheiden sich vorzüglich durch ihr Verhalten gegen Salpetersäure und bei der Gährung. Der

wie die Auflösung des Extractivstoffes. Eben dieses ist der Fall mit der süßen Substanz des Weitzens, des Roggens, der Erbsen und der Wurzelgewächse.

Bemerkenswerth ist das Vorkommen der Kieselerde in dem Absude des Gerstenstrohes. Dieselbe wurde dem Strohe, in Verbindung mit etwas unauflöslichen Extractivstoff, von dem Wasser nur mechanisch entrissen und befand sich höchstwahrscheinlich in dem Zellgewebe, wo sie durch die Vegetation abgesetzt war. Es ist mir wahrscheinlich, daß alle reife Halme grasartiger Gewächse, in ihrem Zellgewebe abgesetzte, Kieselerde führen und ich glaube, daß die Excrescenzen solcher Gewächse, die man, nach meiner Meinung mit Unrecht, als besondere Gewächse ansieht, größten Theils aus Kieselerde bestehen. Ich erhielt wenigstens aus reifen Gerstenstengeln, die mit braunen rostfarbigen Flecken übersäet waren, mehr Kieselerde wie von denen, welchen diese mangelten. Es ist nur zu schwierig, den pulverigen Ueberzug, der diese Flecke verursacht, in gehöriger Quantität zu sammeln und dies verhinderte mich, diesen Gegenstand näher zu untersuchen. Vielleicht könnte eine weitere Ver-

---

Seifenstoff gehört in die dritte Klasse, zum Zucker. — Zuletzt muß ich noch bemerken, wie es mir scheine, daß man bei Beurtheilung der Resultate unserer Pflanzenanalysen noch viel zu wenig Rücksicht darauf nimt, daß jene Resultate großen Theils das Product aus der gegenseitigen Einwirkung der analysirten Substanz und der angewandten Reagentien sind, so wie der abweichenden Umstände, unter welchen diese Anwendung geschahe; und daß selbst diejenigen Reagentien, die man als bloße Excipientia ansieht, mehr als dies sind, und nach Verschiedenheit der Umstände, z. B. der Zeit und der Art der Anwendung, sehr abweichende Resultate veranlassen. G.



folgung solcher Untersuchungen etwas zur nähern Kenntniß des Ursprungs der Kieselerde in den Gewächsen beitragen, die sich wohl schwerlich, mit Hülfe des Kali, aus dem Boden ableiten läßt.

Die Resultate der Untersuchung der reifen und unreifen Gerstenkörner zeigen, daß sich zwischen den in Wasser auflöslichen Bestandtheilen beider ein wesentlicher Unterschied findet. In den unreifen Gerstenkörnern war kein Schleim enthalten, der sich hingegen in den reifen befand. Im erstern war statt dessen Extractivstoff.

Die süßliche Substanz der unreifen Gerste besaß weniger Süßigkeit, wie die der reifen Gerste. Dieser Umstand widerspricht der Meinung, daß sich in dem unreifen Getreide mehr zuckerige Theile befinden sollen, wie in dem reifen.

Der Kleber der unreifen Gerste unterschied sich durch eine größere Dehnbarkeit und leichtere Auflöslichkeit in ätzendem Kali und Alkohol von dem Kleber der reifen Gerste. Letzterer war nur mit Mühe in eine zusammenhängeude Masse zu bringen, die sich aber leicht wieder zerbröckeln ließ. Der Roggenkleber übertrifft, an Dehnbarkeit und Auflösbarkeit in Alkohol, den Kleber der reifen Gerste.

Das Amylum der uureifen Gerste war mit dem des Weitzens, des Roggens und der Erdäpfel in so fern übereinstimmend, als es sich, eben so leicht wie dieses, in heißem Wasser völlig auflöste. Es unterschied sich indessen durch sein äußeres Verhalten. Es knirschte nicht zwischen den Fingern, färbte an diese stark ab und hatte das Ansehen von gepülverter Kreide.

II. Correspondenz; Litteratur; Notizen.

1. Correspondenz.

1.

Bieberstein bei Aarau am 24. Dec. 1805.

— Ich theile Ihnen hier einige chemische Beobachtungen des Herrn Rudolph Meyer's, mit Erlaubniß desselben, zur beliebigen Benutzung in ihrem Journale mit:

Herr Meyer lößte, um sich einen goldenen Tiegel zu verfertigen, zehn alte französische Louisdor in reiner salpetrigsaurer Salzsäure auf, fällete die Auflösung durch eine wässerige Auflösung des grünen schwefelsauren Eisens, digerirte den Niederschlag noch mit vieler reinen Salzsäure, und lößte ihn darauf wieder in salpetrigsaurer Salzsäure auf. Er setzte jetzt zur Fällung des Goldes reines kohlensaures Natrum hinzu; zu seiner Verwunderung aber schlug sich, selbst bei einem Uebermaße von Natrum, nach längerer Zeit gar nichts nieder.[1] Er ließ die Auflösung stehen, und bekümmerte sich, von andern Geschäften abgehalten, lange nicht wieder um dieselbe. Nach beträglich langer Zeit, während welcher dieselbe stets in mitteler Tem-

1) Man vergleiche Hildebrandt's Beitrag zur Geschichte des Goldes in Scherer's Allg. Journ. der Chemie Bd. 1. S. 650 u. f. G.

peratur gestanden hatte, fand er, daß die Auflösung zu drei Arten von Krystallen angeschossen war, von denen die eine dem salpetersauren Natrum in ihrer Form vollkommen glich, und von feuerrother Farbe war; die andere dem gut krystallisirten salzsauren Natrum ganz ähnliche goldgefärbte, die dritte zusammengehäufte nadelförmige Krystalle von brennender Rubinfarbe darstellte. Alles Gold war in die Krystalle eingegangen. Auf meinen Wunsch, diese Krystalle sehen und untersuchen zu können, war Herr Meyer so gut, mir bald darauf davon zu überschicken. Von denen, die ich erhielt, glich einer, der etwa einen Zoll lang war, vollkommen einem gut gebildeten Krystalle des salpetersauren Natrum, nur daß seine Ecken durch erlittene Gewalt etwas beschädigt waren. Er war von dunkelrother Farbe, halbdurchsichtig, hie und da, vorzüglich an der dem Lichte ausgesetzten Fläche, mit einem gelben Oxyde bedeckt. Sein Goldgehalt schien sehr beträglich. Sehr sonderbar ist es, daß, als Hr. Meyer diesen Krystall aus einem schon lange der Luft und dem Lichte ausgesetzt gewesenen Glase herausnahm, um ihn dem Ueberbringer an mich zu geben, derselbe noch gar keine Spur von ausgeschiedenem Oxyde zeigte, die, als ich denselben erhielt, schon sehr beträglich war. Die Uebersendung geschah freilich, in einem nur lose mit Papier bedeckten Zuckerglase, von Aarau nach meiner, etwa ½ Stunde entfernten, Wohnung, an einem ziemlich sonnigen Mittage, dessen Temperatur etwa 12° R. war. Auch der Bediente bezeugte mir, daß er, als er das Glas empfangen, an dem Krystalle keine undurchsichtige gelbe Farbe bemerkt habe, daß diese sich aber unterwegs eingefunden und vermehrt hatte. Jetzt habe ich diesen Krystall etwa drei Monate in demselben Glase, dessen Oeffnung ich mit einer Kälberblase vermacht habe, aufbewahrt, und nun ist er auf den verschiedenen Oberflächen fast ganz mit dem Oxyde bedeckt, so daß kaum auf der untern, dicht an dem Glase, das immer auf einer undurchsichtigen Unterlage gestanden hat, anliegenden Oberfläche, einige Stellen ihre haldurchsichtige rothe Farbe behalten haben. Nimt man die Oxydlage weg, so erscheint die rothe Farbe sogleich wieder. An den Krystall hatten sich übrigens Anfänge derselben Krystallisation, die mehr oder weniger gelb gefärbt waren, angesetzt. — Ein zweiter ansehnlicher, ganz durchsichtiger, gelber Krystall,

der eine ganz der Meyerschen Relation entsprechende Küchensalzform hatte, hat sich weder beim Hertragen von Aarau nach meiner Wohnung, noch nachher bei mir verändert. Seine gelbe Farbe, oder was dasselbe sagt, sein Goldgehalt, ist darin ungleich vertheilt. — Von der dritten angegebenen Art von Krystallen erhielt ich nur eine sehr geringe pülverige Prise, an der ich weiter nichts sehen konnte, als daß die erste Form der Krystalle nadelförmig zu schien, und daß sie eine brennende glänzende Rubinfarbe besaßen.

Herr Meyer hat gefunden, daß keine Methode, das salzsaure Silber zu reduciren, so zu empfehlen sey, als die, daß man Alkali in einem Tiegel schmelzen lasse, und nach dem Schmelzen das salzsaure Silber hineintrage. Diese Beobachtung habe ich durch eigene Versuche bestättigt gefunden. Das Silber wird fast in demselben Augenblicke, als es den Tiegel berührt, hergestellt.

Ferner glaubt Herr Meyer aus seinen Versuchen, die er ehemahls über die Ursache der Bildbarkeit des Thons angestellt hat, schließen zu müssen, daß dieselbe von einer eigenen vegetabilischen Substanz abhänge. Reine, aus dem Alaun abgeschiedene, Thonerde läßt sich mit Wasser nicht zu einem formbaren Teige anrühren. 2)

2) Unter den practischen Chemikern sind gewiß mehrere, welche die Bemerkung gemacht haben, daß die reine Thonerde keine Bildbarkeit besitzt, wie ihr in vielen chemischen Lehrbüchern noch zugeschrieben wird, und es findet sich dieses auch schon gesagt (z. B. Neues Berlinisches Jahrbuch der Pharmacie Bd. 1. S. 379). Storr suchte diese Bildbarkeit in seiner Binderde (S. von Crell's chemische Annalen 1784 Bd. 1. S. 5 — 27), und wer weiß, ob sich nicht noch zeigen wird, daß er größere Aufmerksamkeit verdiente, wenn sich auch gerade keine Binderde fände. Ich kann mich nicht überreden, diese Bildbarkeit, mit Herrn Meyer, von einer besondern vegetabilischen, oder überhaupt organischen, Substanz abzuleiten. Wenn auch das Zutreten einer solchen zu dem gewöhnlichen, angeschwemmten, Thon nicht unmöglich oder unwahrscheinlich ist, so mögte sie doch nicht so leicht bei der, aus Verwitterung des Feldspaths entstandenen, Porcellainerde Statt finden, die doch auch bildbar und dem merkwürdigen, so vernachläßigten, Faulen unterworfen ist. Ich glaube vielmehr, daß der ganze reine Thon, mechanisch eingemengte Theile abgerechnet, eine besondere Substanz seyn mögte, worin der anorganische Stoff sich in einem Zustande befindet, der ihn fähig macht, eines Theils, unter gewissen Umständen Erscheinungen organischer

Als ich vor einiger Zeit in einer Absicht, die, da sie vereitelt wurde, hier nicht angeführt zu werden braucht, in einer Glasretorte gewöhnliches Braunsteinoxyd, faules Rindfleisch und ätzendes Kali stark und anhaltend zusammen gekocht hatte, bemerkte ich, in der davon abfiltrirten Lauge, lange nachher deutliche, wenngleich geringe Spuren von Salpeter, von dem ich selbst einige recht gute Krystalle erhielt, die alle Eigenschaften desselben zeigten. Ich hatte bei jenem Versuche das Verhältniß der angewandten Ingredienzen nicht bemerkt, weil mir die Bestimmung desselben zu meiner damaligen Absicht nicht nöthig war. Als ich nachher, zur Wiederholung desselben, 3 Theile Braunstein, 1 Theil Fleisch, ½ Kali und 4 Wasser wieder zusammen kochte, erhielt ich diese Spuren von Salpeter nicht wieder. Da ich aber keinen Grund habe, die in dem ersten angewandten Materialien für mit Salpetersäure verunreinigt zu halten, so glaube ich noch immer an die Erzeugung derselben in diesem Processe, die sich auch wohl ableiten ließe. Sobald ich mehr Muße habe, werde ich von Neuem Untersuchungen darüber anstellen.

Ludewig v. Schmidt Phiseldeck.

Substanzen zu zeigen (man vergleiche hier Ramond's oben mitgetheilte Beobachtungen und von Humboldt's Bemerkung in diesem Journale Bd. 5. S. 232) und andern Theils, durch fortschreitende Zersetzung, in der Vegetation, wirklich in organische Gebilde überzugehen. Denn der Thon, nach Auflockerung durch mechanische Mittel, ist für sich zur Vegetation geschickt. Es mögte wol kein uninteressantes Resultat geben, wenn man in demselben Thone wiederholt Pflanzen wachsen ließe und dann etwas davon, mit einer aufgehobenen Probe desselben vergleichend, untersuchte. — Winterl's durch Brennen aus dem Thon (als Stickgas) sich entwickelnde Andronie mögte auch hieher gehören. — Ich wünschte untersuchen zu können, ob man durch Fällen einer Thonerdenauflösung vermittelst Kieselflüssigkeit, in gewissen Verhältnissen, einen künstlichen Thon erhielte, ob dieser auch des sogenannten Faulens fähig ist ꝛc. — Würde man einerlei Resultat erhalten, wenn man gleiche Portionen derselben Porcellainerde, die eine durch Behandlung, von vorn herein, mit Säure u. s. w., die andere mit Kali u. s. w. zerlegte, die dritte heftig glühete und diese geglühete Portion dann auch auf entgegengesetzten Wegen analysirte? G.

2. Litteratur.

1. **Handbuch der Physik, für den Elementarunterricht in den französischen National-Lyceen ausgearbeitet von R. J. Haüy, Mitgl. des Nat. Inst. etc. Aus dem Franz. übersetzt und mit Anmerkungen und Zusätzen vermehrt von Christian Samuel Weifs, Dr. der Philosophie etc. Zweiter Band mit Kupfern. 8. Leipzig, bei C. H. Reclam, 1805.**

Wir sind uns noch die Anzeige dieses zweiten Bandes dieser Uebersetzung schuldig. 1)

Der Uebersetzer hat diesem Bande, wie dem ersten, einen Anhang beigefügt, worin er die Erscheinungen des Lichtes, der Wärme, der Electricität, des Magnetismus, die der Verfasser dieses Werks, wie fast allgemein, von besonderen Materien abgeleitet hat, ohne solche und als Aeßerungen von Kräften, die der Natur der übrigen Materien, welche ihre selbstständige Existenz durch Palpabilität, Schwere, Raumerfüllung ꝛc. unbezweifelt darthun, schon angehörig sind, zu erklären versucht: jedoch nicht etwa zur Uebung des Scharfsinns und um die Möglichkeit einer solchen Ansicht zu zeigen, sondern in der innigen Ueberzeugung, daß es dergleichen Materien, wie Lichtmaterie, Wärmematerie ꝛc. wirklich nicht gebe, daß jene andere Ansicht, welche der gegenwärtigen Physik sogar Bedürfniß sey, in das Wesen des Gegenstandes tiefer eindringe und selbst die Vorstellung von den Körpern vervoll-

1) Man sehe die des ersten Bandes in Bd. 3. S. 699 dieses Journals.

ständige, die eben leuchtend, warm, electrisch oder magnetisch sind.

„Wir dürfen es uns, sagt er, bei dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft überhaupt nicht mehr so leicht machen, besondere Materien, die als solche sich nicht den Sinnen zu erkennen geben und nicht darstellbar sind, bloß als Träger für gewisse Erscheinungen, und lediglich Behufs einer dürftigen Erklärung der letztern, anzunehmen; wir müssen vielmehr einsehen: daß selbst durch die Annahme der Materialität derselben für ihre Erklärung wenig gewonnen ist. Ehemahls freilich, da die Vorstellung von specifisch verschiedenen Materien das letzte war, wohin alle Naturlehre reichte, da war es sehr natürlich, daß man sich weit beruhigter fühlte, wenn man für Erscheinungen, von denen man nicht wußte, woher sie kamen, eigene Materien annahm, deren Natur nun einmahl eben die sey, diese Erscheinungen hervorzubringen. Jetzt aber sehen wir ein, daß die Naturforschung dabei sich nicht beruhigen kann, daß sie vielmehr das Daseyn der Materien und ihre specifische Verschiedenheit selbst zu erklären hat, und daß es ihr besonders darauf ankommen muß, zu zeigen, was die Einzelnen im Ganzen sind. Also die innerste ursachliche Verknüpfung einer Materie mit dem Uebrigen, was um sie ist, in dem Ganzen, worin sie alle sind: das ist der eigentliche aufzusuchende Gegenstand; er ist es, der die gesuchte Erklärung in sich enthält. Mögten also Licht, Wärme u. s. w. auch eigene Materien seyn: dasselbe Problem stände, nur in veränderter Gestalt, immer noch da und die Naturforschung würde mit eben der Stärke fragen, was diese Materien unter den übrigen, als sie jetzt frägt, was diese Erscheinungen ihrem Wesen nach sind."

„Aber noch mehr: wir sind gegenwärtig fortgerückt genug, um selbst die Bedingungen aufzusuchen, unter welchen etwas als Materie selbstständig existiren kann, und fragen: hat Licht, Wärme u. s. w. diejenigen Eigenschaften, welche eine selbstständige Existenz zulassen, oder nicht? — Das erste äußere Criterium einer besondern Materie ist eigene selbstständige Raumerfüllung. Nur das ist Materie, was beharrlich außer einem andern ist; und das erfüllt den Raum. Es fehlt aber dem Lichte, z. B.,

die raumerfüllende, abstoßende Kraft gänzlich; und schon dies beweist genug, daß es nicht Materie seyn kann. Aber man versuche es auch nur, sich einen Cubickfuß Licht, einen Cubickfuß Wärme, Electricität u. s. w. vorzustellen, und man muß, wenn man anders einige Bekanntschaft mit den Gegenständen hat, von der einfachen unbefangenen Wahrnehmung der Sache schon weit entfernt seyn, wenn man in der versuchten Idee nichts Unmögliches oder Lächerliches fühlt. Es ist vielleicht nicht nunütz, darauf hinzuweisen, welches Bedürfniß uns die Wiederbelebung jenes lauteren Eindruckes ist, den die Dinge von Natur auf uns machen; denn wir haben wahrhaftig, über unsern theoretisirenden Verstandesübungen, die vertraute Bekanntschaft mit der unmittelbaren Quelle der Beobachtung sehr verloren. — Ein zweites Erforderniß zum Bestehen der einzelnen Materie im Ganzen ist: daß sie Glied eines höheren Ganzen sey, und durch die Aeußerung eines Strebens zur Einheit mit den übrigen Gliedern desselben sich als zu ihrem Systeme gehörig erweise. Auf diese Art mögte es gar wohl erwiesen werden können, daß ohne Schwerkraft auf der Erde, im Sonnensysteme überhaupt u. s. f., keine Materie subsistiren könne; denn sie, die Schwerkraft ist es, die alle jene Glieder in Eine Einheit versammelt und in Bezug auf welche diese alle sich gleichartig sind. Daß aber Licht, Wärme, Electricität und Magnetismus gegen die Schwere sich indifferent verhalten, ist bekannt und anerkannt genug."

„Dagegen öffnet sich uns in jeder Materie dadurch, das sie in das Ganze eingreift, eine so vielseitige Quelle der mannigfaltigsten Aeußerungen und Erscheinungen derselben, daß wir eben in diesen Verhältnissen, wodurch sie nicht bloß als Materie für sich beharrlich existirt, sondern theils in das eingreift, was um sie her ist, theils selbst zu neuen Bildungen in sich fortschreitet, den Grund jener Erscheinungen, wie das Licht, die Wärme u. s. w. sind, wohl ahnden können. Es liegt mehr in der Materie verborgen, als wir ihr zuzutrauen pflegen. Ihre Existenz ist nicht mehr jenes in sich geschlossene und beschränkte Daseyn, woraus man irrig den Grundstein der Naturlehre machte. Sie ist das Sichbefinden in lebendig-thätiger Gemeinschaft mit allem Aeußeren und in der eigenen In-

dividualität wiederholt sich die schöpferische Urthätigkeit der gesammten Natur."

Das über die Eingangs erwähnten Gegenstände speciell Gesagte, können wir hier nicht mittheilen, da der Verfasser selbst nur in einem gedrängten Abrisse seine Ansichten dargestellt hat, und wir dann das Ganze abschreiben müßten. Entfernt von aller Afterphilosophie hat der Verf., in diesen Zugaben zu seiner Uebersetzung, die Resultate seines Denkens über die wichtigsten Gegenstände der Naturforschung gegeben. In Manchem hat er sich mit Andern berührt; für das, was ihm eigenthümlich ist, wird sich zum Theil, vielleicht bald, überraschende Bestättigung zeigen; und auch da, wo er selbst, der sich noch nicht am Ziele glaubt, durch weiteres Forschen, durch die Untersuchungen Anderer, die mit ihm auf gleichem Wege wandeln und überhaupt durch das Fortschreiten der Wissenschaft, seine jetzigen Ansichten zu modificiren veranlaßt seyn sollte, werden seine Worte nicht umsonst gesagt seyn: sie sind in dem Tempel niedergelegt, einer edleren Naturforschung errichtet, derjenigen, welche die Natur in ihrer Größe zu begreifen sucht.

3. Notizen.

1. Chemische Untersuchung des Datoliths. [1])

Vom D. M. H. Klaproth.

Die Boraxsäure, oder das sonst sogenannte Sedativsalz, gehöret zu denjenigen Stoffen, deren Grundmischung zu erforschen die Scheidekunst bis jetzt noch vergebens versucht hat. Sie kommt, als ein Naturproduct des Mineralreichs, sowohl im freien als gebundenen Zustande, vor. Als freie Boraxsäure ward sie zuerst von Höfer in dem heißen Wasser einiger Lagunen im Sienesischen entdeckt und späterhin fand sie Mascagni an den Rändern der heißen Quellen bei Sasso, in trocknen stalactitischen Massen, welche concrete Boraxsäure in den neuern Mineralsystemen unter dem Gattungsnamen Sassolin aufgeführt wird.

Mit Natrum verbunden bildet sie den Borax, welcher roh, unter dem Namen Tinkal und Punxa, in mehreren Gegenden Asiens, vorzüglich in Thibet, aus dem Schlamme seichter Landseen gewonnen, und durch Raffiniren in den Zustand des bekannten verkäuflichen Boraxes gebracht wird.

In Verbindung mit Talkerde bildet die Boraxsäure das merkwürdige Fossil, den Boracit, welcher bei Lüneburg, in einzelnen würfelförmigen Krystallen, in Gyps eingewachsen, vorkömmt, und dessen chemische Analyse zuerst Herr Westrumb mitgetheilt hat.

1) Vorgelesen in der Academie der Wissenschaften zu Berlin, am 30. Januar 1806.

An den Boracit schließt sich nun folgendes neue Fossil an, welches Herr Esmark bei Arendal in Norwegen, dieser an interessanten Mineralien so reichen Gebirgsgegend, aufgefunden, und mit dem Namen Datolith bezeichnet hat.

Nach der vom Herrn G. O. B. R. Karsten entworfenen äußern Characteristik des Datoliths, ist er:

graulich- und grünlichweiß, bis ins Berggrüne;
derb, eingesprengt, krystallisirt, in
breitgedrückten, rechtwinklich vierseitigen, Säulen, mit vier Flächen flach zugespitzt, die auf den Seitenkanten aufgewachsen sind; die Krystalle klein und aufgewachsen, oder durcheinander gewachsen;
äußerlich wenig glänzend;
im Bruche glänzend, das Mittel zwischen Glas- und Fettglanz haltend.
Die Bruchflächen sind klein und unvollkommen muschlich;
die Bruchstücke unbestimmt eckig;
die abgesonderten Stücke groß- und grobkörnig, mit rauher,
schimmernder Absonderungsfläche;
halbhart in hohem Grade;
halbdurchsichtig, bis ins Durchscheinende verlaufend; und
nicht sonderlich schwer.

Das specifische Gewicht fand ich: 2,980.

Wird der Datolith, im Platintiegel, in ganzen Stükken nur bis zum mäßigen Durchglühen erhitzt, so ist kein Gewichtsverlust bemerklich. Bei fortgesetztem stärkern Glühen aber blähet er sich mit einigem Knistern auf, erscheint weißgebrannt und erleidet einen Verlust von 4 auf Hundert. Auf der Kohle vor dem Löhtrohr blähet er sich zu einer milchweißen Masse auf und schmilzt zuletzt zur klaren Perle von blaßrosenrother Farbe.

Vorläufige Versuche zeigten, daß diese Steinart sich in Salpetersäure, unter Zurücklassung von Kieselerde, auflöse, und daß die zur Trockne eingedickte Masse, mit Wein-

geist ü[illegible]rgossen, diesem die Eigenschaft mittheilte, mit grüner Flamme zu brennen.

Diese Erscheinung ließ das Daseyn der Boraxsäure im Datolith vermuthen, und nach Anleitung derselben wurde dessen Analyse in folgender Art veranstaltet:

a) Vierhundert Gran feingeriebener Datolith wurden mit einer Mischung von gleichen Theilen Salpetersäure, von 1,230 spec. Gewicht, und Wasser kalt übergossen. Das Fossil löste sich nach und nach ruhig auf, und die Mischung gerann zu einer schleimartig aufgequollenen Masse. Nachdem sie mit mehrerem Wasser verdünnt, und eine Zeitlang in Digestionswärme erhalten worden, wurde sie im Sandbade gelinde zu einer trocknen, weißen, lockern Masse abgeraucht, welche 640 Gran wog. Sie wurde mit heißem Wasser übergossen, und der davon unaufgelöset zurückbleibende Theil wurde mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht, worauf sich der Rückstand als reine Kieselerde erwieß, welche aufs Filter gesammelt, ausgesüßt, geglühet und noch heiß gewogen, 146 Gran betrug.

b) Die salpetersaure Auflösung wurde in 2 Theile getheilt.

Die eine Hälfte derselben wurde mit 130 Gr. Schwefelsäure versetzt, gelinde abgedampft, die trockne Masse mit Alkohol digerirt, und der davon wieder gesonderte Alkohol aus einer Retorte abstrahirt. Er hinterließ 69 Gran Boraxsäure, welche sich in heißem Wasser völlig auflöste, und daraus nach dem Erkalten in der gewöhnlichen Gestalt leichter silberglänzender Blättchen krystallisirte.

Der durch Alkohol ausgezogene Rückstand gab sich als schwefelsaure Kalkerde zu erkennen.

c) Um die quantitativen Verhältnisse der Boraxsäure und der Kalkerde genauer zu bestimmen, wurde die andere Hälfte der salpetersauren Auflösung kochend durch kohlensaures Natrum zersetzt. Die dadurch gefällete kohlensaure Kalkerde wog, ausgesüßt und getrocknet, 129 Gran; wofür 71 Gran reine Kalkerde in Rechnung kommen. Die davon übrige Flüssigkeit, worin das Natrum vorwaltete, wurde mit Schwefelsäure übersättigt, und zur Trockne abgedampft. Aus dieser trocknen Salzmasse wurde nun die Boraxsäure durch wiederholte Digestion mit Alkohol extra-

hirt, und der vom schwefelsauren Natrum wiede., geson- derte Alkohol abgezogen. Die vom Alkohol hinterlassene Masse, in kochendem Wasser aufgelöset und krystallisirt, gab in Allem 81 Gran Boraxsäure, in gewöhnlichen silber- weißen, glänzenden, weich und sanft anzufühlenden, Blättchen oder Schuppen; wovon jedoch die zuletzt gesammelten durch einen geringen Eisengehalt gelblich gefärbt erschienen. Im Platintiegel ausgetrocknet und bis zum gelinden Glühen geschmolzen, blieben, mit Einschluß eines zarten Anflugs an der innern Seite des Deckels, 48 Gran wasserfreie Boraxsäure zurück.

Hieraus ergeben sich nun folgende Bestandtheile des Datoliths, und deren Verhältniß, im Hundert:

Kieselerde — — —	36,50
Kalkerde — — —	35,50
Boraxsäure — — —	24,
Wasser — — —	4,
nebst einer geringen Spur von Eisen- und Manganesoxyd.	
	100.

Dieses Daseyn der Boraxsäure, als wesentlichen Bestandtheils einer in Masse vorkommenden Gebirgsart, gewährt nun einen interessanten Beitrag zur Erweiterung unserer Kenntnisse von den so mannigfaltigen Mischungen der Körper des Mineralreichs.

2. Ueber den Essigäther; Anmerkung zu Bd. 5. S. 691 dieses Journals.

Vom D. M. H. Klaproth.

Auf Veranlaßung der im letzten (sechsten) Hefte S. 691 befindlichen Behauptung, daß man sich vergebens bemühe, nach der Pr. Pharmopoe Essigäther zu bereiten, füge ich aus meinen Notaten Folgendes bei:

Aether aceticus. R. Natri acetici, per evaporationem parati, sicci Unc. xij, Acidi sulph. conc. Unc. vj, antea cum Spir. Vin. rctfs. Unc. x mixtas. Fiat destillatio leni igne. Liquori elicito adde Aquae partem quartam, Liquoris Kali caustici, quantum requiritur ad promovendam separationem Aetheris; quem blando calore rectifica.

Dedit Unc. viij drachm. iij Aetheris rectificati

und nach dieser Erfahrung habe ich die Vorschrift in der neuen Pharmocopoe, als geprüft, aufgenommen.

---

3. Ueber Tiegel.

Von A. F. Gehlen.

Dem practischen Chemiker fehlt es noch an Gefäßen, die einen sehr hohen Grad des Feuers aushalten können, ohne zu springen oder zu schmelzen und die dabei von Reagentien, womit man Substanzen darin behandelt, nicht angegriffen werden. Die gewöhnlichen Thontiegel sind poröse und lassen manche Substanzen im Flusse durchdringen; sie werden von Alkalien angegriffen und selbst die hessischen schmelzen in sehr hohen Feuersgraden, wie Herr Dr. Richter öfters, zu seinem Schaden, im Porcellainofenfeuer erfahren hat. Silberne, goldene, platinene Tiegel halten theils nicht sämmtlich hohe Feuersgrade aus, sind theils bei Behandlung metallischer Substanzen nicht anwendbar, theils ist nicht Jeder so bemittelt, sie sich anschaffen zu können. Ich dachte, ob man nicht manchen der genannten Unbequemlichkeiten, in mehreren Fällen, durch Tiegel aus Speckstein sollte abhelfen können, und bat deshalb Herrn Apotheker Döbereiner zu Gefrees im Baireuth, einen Versuch darüber mit dem im Baireuthischen vorkommenden Speckstein anzustellen, und mir, gelingenden Falls, Tiegel daraus anfertigen zu lassen. Dieser Versuch ist sehr gut gelungen, und wenn man nur die Vorsicht gebraucht, die Tiegel allmählig zu erhitzen, so halten sie das heftigste Feuer aus, werden, wie man dies

schon von Speckstein weiß, ausnehmend hart und dicht, und sind gewiß in vielen Fällen anwendbar, wo die thönenen Tiegel uns verlassen. Vielleicht ist es manchem Chemiker angenehm, sich auch dergleichen Tiegel verschaffen zu können und für diese stehe hier die Anzeige, daß Herr Döbereiner bereit ist, darin gefällig zu seyn und kann man sich deshalb entweder an ihn oder auch gerade zu an den Verfertiger selbst: Herrn Gregorius Polach an genanntem Orte in postfreien Briefen und mit Einsendung des Betrages, wenden.

Die Preise sind folgende:

1	Tiegel	von	1	Unze	Inhalt	10	Kreuzer
1	—	—	2	—	—	20	—
1	—	—	3	—	—	30	—
1	—	—	4	—	—	45	—

Größere ist es nicht wohl möglich zu verfertigen, wegen der vielen Adern, womit der dortige Speckstein durchzogen ist. — Vielleicht würde man denselben noch zu manchem andern ähnlichen Behuf benutzen können, wenn man die fertig gedreheten Sachen im Feuer brennte.

Neues allgemeines Journal der Chemie

Von

C. F. Bucholz, von Crell, Hermbstädt, Klaproth, J. B. Richter, J. W. Ritter, A. N. Scherer, J. B. Trommsdorff, A. F. Gehlen.

Sechster Band.

Zweites Heft.

Mit einem illuminirten Kupfer.

Berlin, 1805.
Bei Heinrich Frölich.

schon von Speckstein weiß, ausnehmend hart und dicht, und sind gewiß in vielen Fällen anwendbar, wo die thönenen Tiegel uns verlassen. Vielleicht ist es manchem Chemiker angenehm, sich auch dergleichen Tiegel verschaffen zu können und für diese stehe hier die Anzeige, daß Herr Döbereiner bereit ist, darin gefällig zu seyn und kann man sich deshalb entweder an ihn oder auch gerade zu an den Verfertiger selbst: Herrn Gregorius Polach an genanntem Orte in postfreien Briefen und mit Einsendung des Betrages, wenden.

Die Preise sind folgende:

1	Tiegel	von	1	Unze	Inhalt	10	Kreuzer
1	—	—	2	—	—	20	—
1	—	—	3	—	—	30	—
1	—	—	4	—	—	45	—

Größere ist es nicht wohl möglich zu verfertigen, wegen der vielen Adern, womit der dortige Speckstein durchzogen ist. — Vielleicht würde man denselben noch zu manchem andern ähnlichen Behuf benutzen können, wenn man die fertig gedreheten Sachen im Feuer brennte.

Neues allgemeines Journal der Chemie

Von

C. F. Bucholz, von Crell, Hermbstädt, Klaproth, J. B. Richter, J. W. Ritter, A. N. Scherer, J. B. Trommsdorff, A. F. Gehlen.

Sechster Band.
Zweites Heft.
Mit einem illuminirten Kupfer.

Berlin, 1805.
Bei Heinrich Frölich.

ad academiam

schon von Speckstein weiß, ausnehmend hart und dicht, und sind gewiß in vielen Fällen anwendbar, wo die thönenen Tiegel uns verlassen. Vielleicht ist es manchem Chemiker angenehm, sich auch dergleichen Tiegel verschaffen zu können und für diese stehe hier die Anzeige, daß Herr Döbereiner bereit ist, darin gefällig zu seyn und kann man sich deshalb entweder an ihn oder auch gerade zu an den Verfertiger selbst: Herrn Gregorius Polach an genanntem Orte in postfreien Briefen und mit Einsendung des Betrages, wenden.

Die Preise sind folgende:

1	Tiegel	von	1	Unze	Inhalt	10	Kreuzer
1	—	—	2	—	—	20	—
1	—	—	3	—	—	30	—
1	—	—	4	—	—	45	—

Größere ist es nicht wohl möglich zu verfertigen, wegen der vielen Adern, womit der dortige Speckstein durchzogen ist. — Vielleicht würde man denselben noch zu manchem andern ähnlichen Behuf benutzen können, wenn man die fertig gedreheten Sachen im Feuer brennte.

Neues allgemeines Journal der Chemie

Von

C. F. Bucholz, von Crell, Hermbstädt, Klaproth, J. B. Richter, J. W. Ritter, A. N. Scherer, J. B. Trommsdorff, A. F. Gehlen.

Sechster Band.

Zweites Heft.

Mit einem illuminirten Kupfer.

Berlin, 1805.
Bei Heinrich Frölich.

ad academiam

Inhalt.



Neues allgemeines Journal der Chemie.

Dritten Jahrganges Achtes Heft.

Sechsten Bandes zweites Heft.

Sr. Königlichen Hoheit,

dem

Erzherzoge

Johann von Oesterreich.

Ew. Königliche Hoheit

geruhen, huldreichst mir zu erlauben, Ihre Zurückkunft zu den friedlichen Laren feiern, und mit Ueberreichung des dritten Jahrganges dieses Journals einem Prinzen meine Hochachtung und Verehrung bezeugen zu dürfen, der in Stunden, welche die Staatsgeschäfte ihm übrig lassen, seine Erho-

lung in der Naturkunde findet und selbst zu ihrer Cultur und Erweiterung auf mehrfache Weise thätig mitwirkt und sie befördert.

Ich bin mit der tiefsten Ehrerbietung

Ew. Königlichen Hoheit

gehorsamst ergebener

Adolph Ferdinand Gehlen.

I. Abhandlungen.

6.

Chemische Analyse der Erbsen (Pisum sativum) und der reifen Saubohnen (Vicia faba).

Von Heinrich Einhof.

A. Untersuchung der Erbsen.

Zu den folgenden Versuchen wurde die gewöhnliche gelbe Garten-Erbse gewählt. Sie war auf dem Felde, in einem lehmigen, mit Sand vermengten Boden, gezogen.

I. Untersuchung des grünen Krautes.

1. Das zur Untersuchung genommene Kraut befand sich in der besten Periode des Wachsthums: die Blüten hatten sich alle entwickelt, und aus einigen derselben schon junge Schoten gebildet; es wurde von diesen gänzlich befreiet. Acht Unzen desselben hinterließen, nachdem sie in gelinder Wärme ausgetrocknet waren, 1 Unze 6 Quentch.

2. Dieselbe Menge grünen Krautes wurde in einem Mörser zerstampft, die Masse mit Wasser angerührt, aus-

gepreßt und so oft mit neuem Wasser ausgewaschen, bis dieses endlich ungetrübt ablief. Es blieb eine grünlichweiße faserige Substanz zurück, Pflanzenfaser, deren Gewicht 6 Quentchen 40 Gran betrug.

3. Die ausgepreßte Flüssigkeit hatte eine grüne, ins Weiße schielende, Farbe; sie setzte nach einigen Stunden ein grünlichweißes Pulver ab. Nachdem der grüne Saft davon abgegossen und das Pulver einige Mahle mit Wasser ausgewaschen worden, hatte es noch eine in das Grüne fallende Farbe behalten und wog getrocknet 53 Gran. Es war völlig geschmack- und geruchlos; in kaltem Wasser, in Aether und Alkohol nicht auflöslich; nur erhielten letztere davon eine grünliche Farbe. In kochendem Wasser löste es sich aber gänzlich auf und gab einen durchsichtigen Kleister, in welchem einige Flocken von erhärtetem grünen Satzmehl schwommen. Dieses Pulver war demnach Stärkmehl.

Durch die Gegenwart des Stärkmehls, in dem grünen Erbsenkraute, wird die in einigen chemischen Werken angeführte Meinung, daß das Amylum nie in den Blättern und Stengeln krautartiger Gewächse vorkomme, widerlegt.

4. Der grüne Saft (3) lief, durch ein leinenes Tuch, als eine bräunliche, völlig klare, Flüssigkeit durch, die auf demselben eine grüne Substanz zurück ließ, welche im trocknen Zustande 70 Gran wog und sich ganz wie das grüne Satzmehl aus den grünen Gerstenstengeln verhielt.

5. In der bräunlichen filtrirten Flüssigkeit (4) gerann, bei dem Aufkochen, ein zusammenhängender Klumpen einer weißen Substanz, die, in einem Filter gesammelt, aus-

gewaschen und getrocknet, 32 Gran wog und sich wie Pflanzeneiweiß verhielt, wovon, bei der weitern Verdampfung der Flüssigkeit, noch 5 Gran abgesondert wurden.

6. Die von demselben befreiete Flüssigkeit erzeugte, bei ihrer Verdunstung, auf ihrer Oberfläche glänzende Häutchen von Extractivstoff. Als sie ziemlich in die Enge gebracht war, zeigte sie folgendes Verhalten gegen Reagentien:

Kalkwasser, kleesaures Kali, reines Ammonium und salpetersaures Quecksilber erregten starke weiße Niederschläge; schwefelsaures Eisen färbte sie schwarz, wie Tinte. Sie wurde nicht verändert durch eine Auflösung der thierischen Gallerte, Barytauflösung und blausaures Kali; sie erlitt eine geringe weiße Trübung durch schwefelsaures Silber; Laccmuspapier wurde durch sie geröthet.

Aus diesen Erscheinungen ergiebt sich, daß sie Kalk, Galläpfelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure enthielt.

Durch fernere Verdunstung wurde aus ihr 3 Quentch. 33 Gran eines hellbraunen Extracts gewonnen, welches einen süßen, nicht unangenehmen, Geschmack besaß, während einer Zeit von drei Monaten aber, da es in einer mäßigen Wärme stand, nichts Krystallinisches absetzte.

7. Der Alkohol löste von diesem Extracte 2 Quentch. 56 Gran auf. Die Auflösung wurde durch einen Zusatz von Wasser nicht verändert und gab, nach Abziehung des Alkohols einen süß schmeckenden braunen und durchsichtigen Syrup, woraus Aether nichts Bedeutendes aufnahm, sondern nur etwas gelb gefärbt wurde. Eine Auflösung desselben wurde beim Verdunsten an der Atmosphäre nicht

verändert; Alaun- und Zinnauflösung aber, so wie oxydirte Salzsäure zersetzten sie, gleich der Auflösung des Extractivstoffs; durch schwefelsaures Eisen wurde sie tintenartig gefärbt. Ich bezeichne diese Substanz als die süße Materie des Erbsenkrautes.

8. Der vom Alkohol zurückgelassene Theil wog 32 Gr. Er hatte einen widerlichen, wenig bittern, Geschmack; in Wasser löste er sich nicht völlig auf. Ein unaufgelöst gebliebenes hellbraunes Pulver, an Gewicht 7 Gran, verhielt sich wie das Gemisch von phosphorsaurem Kalk und erhärtetem Eiweiß, in dem Verhältniß von 4 : 3, was wir schon früher kennen gelernt haben. Die übrige klare Auflösung gab beim Verdunsten Häutchen von unauflöslichem Extractivstoff; sie wurde durch metallische Salze, durch Alaunauflösung und oxydirte Salzsäure zersetzt. Ich bezeichne demnach jenen vom Alkohol unaufgelöst gelassenen Theil als Extractivstoff.

9. Die aus 8 Unzen grünen Erbsenkrautes erhaltenen Substanzen, bestehen, nach vorstehenden Versuchen, in folgenden:

	Unz.	Qu.	Gr.
Flüchtige Theile (1)	6	2	—
Stärkmehl (3)	—	—	53
Pflanzenfaser (2)	—	6	40
Grünes Satzmehl (4)	—	1	10
Pflanzeneiweiß (5 u. 8)	—	—	35
Phosphorsauren Kalk (8)	—	—	4
Süße Substanz (7)	—	2	56
Extractivstoff (8)	—	—	25
	7 U.	6 Q.	43 Gr.

II. Untersuchung der grünen Schoten der Erbsen.

10. Die Schoten, welche zu den Versuchen dienten, waren, so wie die darin befindlichen grünen Erbsen, völlig ausgewachsen. Von letztern wurden sie gänzlich befreiet. Acht Unzen derselben verloren durch das Austrocknen $6\frac{1}{2}$ Unze.

11. Acht Unzen der Schoten wurden wie das Kraut (in 1.) behandelt; der Rückstand bestand größten Theils aus den innern halbdurchsichtigen Häutchen der Schoten, und wog trocken 5 Quentchen 44 Gran. Die Farbe desselben war grünlich weiß, und wurde durch Digestion mit Alkohol graulich weiß, wogegen letzterer grünlich gefärbt wurde und der ausgezogene Rückstand sich nun wie Pflanzenfaser verhielt.

12. Der ausgepreßte Saft hatte eine graßgrüne, etwas ins Weiße schielende Farbe. Er gab unter ähnlichen Umständen dieselben Resultate, wie in 3. und 4. angegeben worden. Das Stärkmehl betrug $1\frac{1}{2}$ Quentchen, das getrocknete grüne Satzmehl 22 Gran, und das, durch Aufkochen und Verdunsten der klaren Flüssigkeit erhaltene, Pflanzeneiweiß 13 Gran.

13. Der von den genannten Substanzen geschiedene und durch Verdunstung concentrirte Saft wurde durch Kalkwasser, kleesaures Kali, reines Ammonium, Galläpfelaufguß und schwefelsaures Eisen weiß getrübt; schwefelsaures Silber erregte nur eine schwache Trübung und durch Barytauflösung wurde er gar nicht verändert. Laccmuspapier wurde geröthet.

Man sieht hieraus, daß die Gallussäure, welche durch Eisenauflösung in dem Safte des grünen Erbsenkrautes angezeigt wurde, sich nicht in dem Safte der Schoten befindet.

Der Saft gab durch Verdunsten, wobei kein Extractivstoff abgeschieden wurde, 3 Quentchen 20 Gr. eines bräunlichen, zuckersüßen, klaren Syrups, der auch während geraumer Zeit nicht zum Krystallisiren zu bringen war, in Alkohol sich bis auf einen geringen, auch in Wasser nicht auflöslichen Rückstand von 8 Gran, der aus $3\frac{1}{2}$ phosphorsaurem Kalk und $4\frac{1}{2}$ verhärtetem Eiweiß bestand, auflöste, und nach Wiederabziehung des Alkohols alle Eigenschaften des aus dem grünen Kraute erhaltenen zeigte; ausgenommen, daß er nicht durch Eisenauflösung schwarz gefärbt wurde. Er betrug jetzt 3 Quentchen 12 Gran.

14. Acht Unzen grüne Erbsenschoten gaben dieser Untersuchung zu Folge:

	Unz.	Qu.	Gr.
Flüchtige Theile (10)	6	4	—
Pflanzenfaser (11)	—	5	44
Stärkmehl (12)	—	1	30
Grünes Satzmehl (13)	—	—	22
Pflanzeneiweiß (13)	—	—	$17\frac{1}{2}$
Phosphorsauren Kalk (13)	—	—	$3\frac{1}{2}$
Zuckerigen Syrup (13)	—	3	12
	7 U.	7 Q.	9 Gr.

III. Untersuchung der Keimfeuchtigkeit der Erbsen.

15. Unter dem Namen Keimfeuchtigkeit versteht man, bekanntlich die klare Flüssigkeit, welche sich vor der Aus-

bildung der Samenlappen in dem Samen befindet. Aus den jungen Erbsen erhielt ich sie, mit leichter Mühe, in gewünschter Quantität; diejenigen, in denen sich schon die Samenlappen zum Theil ausgebildet hatten, wurden sorgfältig von denen, in welchen sich nur erst ein Rudiment derselben befand, ausgelesen und diese lieferten jene, zu den folgenden Versuchen angewandte, Feuchtigkeit durch mäßigen Druck.

Sie besaß eine gelbliche, etwas ins Grüne fallende Farbe und einen sehr süßen zuckerähnlichen Geschmack. Bei der Berührung mit der atmosphärischen Luft bildeten sich auf ihrer Oberfläche weiße Häutchen, wie Kalkrahm, die niederfielen und worauf sich andere erzeugten. Die niedergefallenen weißen Flocken verhielten sich wie eine thierische Substanz. Nach 24 Stunden erlitt diese Feuchtigkeit eine noch größere Veränderung: sie wurde, bei einer Temperatur von 10° — 12° R., so zähe, daß sie sich in lange Fäden ziehen ließ; erhielt einen säuerlichen Geschmack und wurde milchig.

16. Drei Unzen der frischen Keimfeuchtigkeit wurden aufgekocht. Es entstand zuerst eine milchige Trübung, später aber gerann in derselben ein weißer voluminöser Klumpen einer weißen Substanz. Nach Abscheidung derselben von der Flüssigkeit wog sie, feucht, 70 Gran, im trocknen Zustande aber nur 10 Gran und verhielt sich wie Pflanzeneiweiß.

Die filtrirte, vom Eiweiß getrennte, Keimfeuchtigkeit besaß eine citrongelbe Farbe. Sie veränderte weder

Laccmuspapier noch Fernambuckpapier; [1]) durch sauerkleesaures Kali, Kalkwasser, schwefelsaures Eisen, schwefelsaures Silber, salpetersauren Baryt und kohlensaures Kali erlitt sie weiße Trübungen; sie wurde nicht verändert durch reines Ammonium und blausaures Kali. Durch Verdampfen derselben, wobei sich ein widerlich süßer Geruch entwickelte, wurde ein Syrup erhalten, der 3 Quentchen betrug, völlig durchsichtig und von hellbrauner Farbe war. Sein Geschmack hatte mit dem des braunen Zuckersyrups sehr große Aehnlichkeit; ich konnte aber auch nach 12 Wochen darin nichts von krystallisirtem Zucker bemerken.

17. Alkohol lößte 2 Quentchen 35 Gran von diesem Syrup auf; der nach Wiederabziehung desselben gebliebene Rückstand war ebenfalls nicht zum Krystallisiren zu bringen, und verhielt sich gegen Zinn- und Alaunauflösung und oxydirte Salzsäure wie die süße Substanz des Erbsenkrauts. Das, was der Alkohol unaufgelößt gelassen hatte, lößte sich, mit Hinterlassung eines bräunlichen Pulvers, welches der geringen Menge wegen nicht untersucht werden konnte, in Wasser auf; es verhielt sich wie Extractivstoff und wog 18 Gran.

18. Drei Unzen der Keimfeuchtigkeit gaben mir demnach:

1) Bei dieser Gelegenheit kann ich nicht umhin, zu bemerken, daß das geröthete Laccmuspapier ein sehr unsicheres Reagens für alkalische Substanzen ist. Ich habe bemerkt, daß das mit verschiedenen Sorten Laccmus gefärbte und durch Essig-, Schwefel- oder Salzsäure geröthete Papier nicht allein durch alkalische Flüssigkeiten, sondern auch durch reines Wasser wieder hergestellt wurde. E.

	Quentch.	Gr.
Pflanzeneiweiß (16)	—	10
Extractivstoff (17)	—	18
Zuckerigen Syrup (17)	2	35

IV. Untersuchung der reifen Erbsen.

A. In Hinsicht ihrer unmittelbaren Bestandtheile.

19. Acht Unzen Erbsen wurden völlig ausgetrocknet; sie zersprangen jetzt zwischen den Zähnen, wie Glas, und hatten 1 Unze 1 Quentch. von ihrem Gewichte verloren, welchen Verlust sie bei feuchter Witterung erst binnen sechs Wochen wieder anzogen.

20. Acht Unzen auserlesene und gesunde Erbsen wurden mit kaltem Wasser macerirt, wodurch sich ihr Volum beinahe um das Doppelte vergrößerte und ihr Gewicht, nach Befreiung von anhängender äußeren Feuchtigkeit, auf 16 Unzen stieg.

Sie wurden zerdrückt und so lange in einem Mörser gerieben, bis sie in einen, den zerriebenen Mandeln ähnlichen, Teig verwandelt waren. Die Masse, so wie das Wasser, welches zum Einquellen der Erbsen gebraucht war, röthete das Laccmuspapier. Beide wurden zusammengerührt und das Ganze auf ein feines Sieb gegeben: es lief eine milchige Flüssigkeit durch. Die zurückgebliebene Masse wurde von Neuem anhaltend gerieben, und darauf mehrere Mahl mit Wasser nachgewaschen.

Der Rückstand bestand theils aus einer faserigen, völlig weißen, Substanz, theils aus den äußern gelben Häuten der Erbsen, war geschmack- und geruchlos und röthete

das Laccmuspapier nicht. Beim Trocknen nahm die ganze Masse eine gelbliche Farbe an. Sie wog im trocknen Zustande 1 Unz. 6 Q. und ließ sich leicht zu einem weißen mehlartigen Pulver zerreiben, welches, mit kaltem Wasser angerührt, einen consistenten Brei gab, wie die Faser der Erdäpfel. Der Brei lieferte, nach Verdünnung mit mehrerem Wasser, durch Aufkochen einen vollständigen, halbdurchsichtigen Kleister, der nach Verdünnung mit Wasser eine gelbliche pulverförmige Substanz absetzte.

Die ungetrocknete Substanz löste sich fast ganz, mit Hinterlassung der äußern gelben Häute der Erbsen, in kochendem Wasser auf. Die Auflösung verhielt sich wie eine des reinen Amylums.

Diese Materie hat große Aehnlichkeit mit der Faser der Erdäpfel. [2]) Ich nenne sie stärkmehlartige Faser der Erbsen.

21. Aus der durch das Sieb gelaufenen milchigen Flüssigkeit (20) sonderten sich zwei mehlartige Niederschläge, in verschiedenen Zeiten, ab: beide waren ganz weiß; der eine, zuerst sich absetzende, hatte die äußere Beschaffenheit des Stärkmehls der Erdäpfel, der zweite hingegen war lockerer und setzte sich nicht so fest zusammen wie jener. Die Flüssigkeit blieb aber immer noch milchig; sie wurde von dem Bodensatz abgegossen, dieser einige Mahl mit kaltem Wasser ausgewaschen und endlich beide ebenerwähnte Niederschläge durch Abschwemmen von einander geschieden.

Die erste und schwerere Substanz hatte eine blendend weiße Farbe, sie knirschte beim Drücken und war völlig ge-

2) Siehe dieses Journal Bd. 4. S. 455 u. f.

schmacklos. Beim Trocknen hinterließ sie 10 Quentch. 40 Gran; die Stücke kamen in ihrem äußern Verhalten ganz mit dem Stärkmehl der Getreidearten und Erdäpfel überein, und lösten sich in heißem Wasser zu einer klaren Gallerte völlig auf.

Die zweite Substanz war nicht ganz so weiß wie die erstere, nicht körnig und knirschte nicht zwischen den Fingern. In heißem Wasser löste sie sich aber gänzlich auf und gab einen durchsichtigen Kleister, worin nur einige weiße Flocken, wahrscheinlich von der Beschaffenheit der weiter unten anzuführenden vegetabilisch-thierischen Substanz, schwommen; sie war demnach auch Stärkmehl, welches sich, wie ich glaube, erst während des anhaltenden Reibens der Masse der Erbsen, aus der stärkmehlartigen Faser bildete. Das Gewicht desselben betrug trocken 10 Q. 25 Gran.

22. Aus der von dem Stärkmehl abgegossenen milchigen Flüssigkeit (21) sonderte sich auch nach 24 Stunden nichts ab. Ich versuchte es, sie zu filtriren, allein sie lief durch dreifach zusammengelegtes ungeleimtes Schreibpapier trübe durch, und verstopfte die Poren des Papiers endlich so sehr, daß nichts mehr durchlief. Sie wurde daher, mit noch gleich viel kalten Wassers verdünnt, 24 Stunden der Ruhe überlassen, worauf sich ein mehlartiges Pulver abgesondert und die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe hatte, jedoch noch etwas trübe war. Sie wurde durch ein Filter geklärt, der Bodensatz mehrere Mahl ausgewaschen und auf das Filter gebracht; das Wasser lief jetzt bald durch.

Die im Filter gebliebene Substanz hatte eine weiße Farbe, keinen Geruch und Geschmack, sie röthete das Laccmuspa-

pier, und verlor diese Eigenschaft durch mehrmaliges Auswaschen, mit kaltem Wasser, nicht. Sie war im feuchten Zustande zusammenhängend und klebrig und ließ sich zu einem Teige formen. Die Hälfte davon wurde getrocknet und wog in diesem Zustande 4 Quentch. 35 Gran; für das Ganze kommen daher 9 Quentchen 10 Gran in Rechnung. Die andere Hälfte wurde zu folgenden Versuchen verwandt:

In kaltem Wasser war sie nicht auflöslich, eben so wenig in siedendem, sie schied sich daraus unverändert wieder ab.

Mit etwas Wasser angerührt und an einen warmen Ort gestellt, ging diese Substanz in eine stinkende Fäulniß über; durch Kalk entwickelte sich aus der faulenden Masse ein starker Geruch nach Ammonium. Eine hineingelegte silberne Münze verlor ihren eigenthümlichen Glanz nicht.

In kaustischer Kalilauge löste sie sich ohne Erwärmung leicht auf. Beim Kochen derselben entwickelte sich ein seifenartiger Geruch. Säuren schieden das Aufgelöste als eine weiße käseartige Substanz wieder ab. Selbst das mit Kohlensäure völlig gesättigte Kali konnte diese Substanz, ohne Erwärmung und in beträgtlicher Menge, auflösen; die Auflösung wurde durch Säuren ebenfalls zersetzt. Das kohlensaure und reine Ammonium nahm sie auch auf, doch nicht in der Menge wie das kohlensaure und reine Kali. Gegen Säuren verhielt sich die Auflösung wie die mit Kali bereitete.

Concentrirte Schwefelsäure löste die in Rede stehende Substanz gänzlich auf, wobei sich ein schwacher Geruch nach Essig entwickelte, und bildete damit eine hellbraune

Flüssigkeit. Auf Zugießen von Wasser wurde diese auf der Stelle zersetzt und das Aufgelöste fiel als eine sehr zähe fadenartige weiße Substanz nieder. Mäßig starke Salpetersäure nahm nichts von dieser Substanz auf, gab ihr aber eine citronengelbe Farbe. Gemeine Salzsäure, und selbst oxydirte, aber lösten sie auf; letztere verlor ihren specifischen Geruch; die Auflösungen ließen sich durch Alkalien fällen. Auch der Essig nahm sie auf.

In Alkohol war sie auflöslich und zwar in größerer Menge als der Kleber reifer Getreidearten; durch Zusatz von Wasser wurde diese Auflösung milchig, ohne daß sich etwas absetzte; wässerige Galläpfeltinctur erregte in diesem Gemisch einen käsigen weißen Niederschlag. Der Aether und die ätherischen Oele nahmen nichts von derselben auf.

Getrocknet lieferte sie nicht, wie der Kleber und das Pflanzeneiweiß, eine schwarze brüchige Materie, sondern einen hellbraunen durchsichtigen, dem Tischlerleim ähnlichen, Körper, [3]) der sich leicht zu einem weißen Pulver zerreiben ließ, das die vorhin erwähnten Eigenschaften der feuchten Substanz in gleichem Maße besaß. Auf Kohlen geworfen knisterte sie und verbreitete einen starken Geruch nach brennenden thierischen Körpern.

Aus diesen Erscheinungen ergiebt es sich, daß diese Substanz mit den thierischen Substanzen Aehnlichkeit hat. Sie stimmt in einigen Eigenschaften mit dem Kleber und Pflanzeneiweiß überein, unterscheidet sich aber von der an-

3) Den Kleber aus Weitzen habe ich ebenfalls in letzterer Gestalt erhalten. G.

dern Seite, besonders durch ihre leichte Auflöslichkeit in Alkalien und Säuren und durch die Veränderungen, die sie während des Trocknens erleidet, von denselben so sehr, daß man sie mit ihnen gar nicht verwechseln kann. Ich sehe sie also als einen eigenthümlichen unmittelbaren Bestandtheil des Pflanzenreichs an. Ich habe sie auch in den reifen Saubohnen in großer Menge gefunden, und da sie mir ein Bestandtheil aller Hülsenfrüchte zu seyn und das Characteristische derselben hervorzubringen scheint, so bezeichne ich sie mit dem Namen thierisch=vegetabilische Materie der Hülsenfrüchte.

23. Die filtrirte Flüssigkeit (22) wurde bis auf ein Drittel abgedampft. Es sonderten sich weiße Flocken von Eiweiß ab, das gesammelt, ausgewaschen und getrocknet 66 Gran wog.

Die von dem Eiweiß befreiete Flüssigkeit hatte eine gelbe Farbe, den eigenthümlichen Geruch der gekochten Erbsen und einen faden unangenehmen Geschmack. Sie röthete Lacmuspapier; wurde durch Kalkwasser, schwefelsaures Eisen, schwefelsaures Silber und salpetersaures Quecksilber stark weiß getrübt; nur geringe Trübungen erlitt sie durch Ammonium, Baryt, sauerkleesaures und kohlensaures Kali und wurde gar nicht verändert durch blausaures Kali. Abgedampft gab sie ein Extract, welches 6 Quentch. wog, zähe, von hellbrauner Farbe und einem wenig süßen unangenehmen Geschmacke war.

25. Es wurde mit Alkohol wiederholt digerirt, wodurch $1\frac{1}{2}$ Quentchen aufgelöst wurden. In der, nach Versetzung mit etwas Wasser, durch Destillation vom Weingeiste befreieten

freieten wässerigen Rückstande schwommen hellbraune Flocken, 9 Gran an Gewicht, die sich wie die thierisch = vegetabilische Materie der Hülsenfrüchte verhielten. Die davon befreiete wässerige Auflösung wurde, bei ihrer Verdunstung, durch die Atmosphäre nicht verändert; sie gab einen wenig süßen, unangenehm schmeckenden, Syrup von hellbrauner Farbe, den ich als süßliche Substanz der Erbsen bezeichne.

25. Der vom Alkohol (24) zurückgelassene Antheil des Extracts wog 4 Quentch. 20 Gran. Er war zähe, hatte eine hellbraune Farbe, und den eigenthümlichen Geschmack eines Erbsendecocts in hohem Grade. In Wasser löste er sich nicht vollständig auf, sondern hinterließ 11 Gran eines weißen Pulvers, das sich fast ganz in Salpetersäure auflöste, und aus phosphorsauren Erden bestand; die wässerige Auflösung des Extracts war zähe, sie gab durch Verdampfung eine Substanz, die sich ganz wie Pflanzenschleim verhielt.

26. Die Beschaffenheit der in den reifen Erbsen vorhandenen Säure habe ich nicht genugsam bestimmen können. In einem aus ganzen Erbsen mit Wasser gemachten Infusum, das das Laccmuspapier stark röthete, wurde durch Kalkwasser phosphorsaurer Kalk gefällt; indessen blieb in der Flüssigkeit noch Kalk durch eine Säure aufgelöst, deren Natur ich durch Reagentien nicht wohl ausmitteln konnte, da sich auch Schwefelsäure und Salzsäure, wahrscheinlich an Kali gebunden, in der Flüssigkeit befanden; auch verhinderte der Schleim die Abscheidung desselben.

27. Acht Unzen reife Erbsen gaben mir durch vorstehende Zerlegung:

	Unz.	Qu.	Gr.
Flüchtige Theile (19)	1	1	—
Stärkmehlartige Faser, nebst den äußern Häuten der Erbsen (20)	1	6	—
Stärkmehl (21)	2	5	5
Thierisch-vegetabilische Substanz der Hülsenfrüchte 22 und 24)	—	9	19
Eiweiß (23)	—	1	6
Süßliche Substanz (24)	—	1	21
Pflanzenschleim (25)	—	4	9
Phosphorsaure Erden (25)	—	—	11
	7 U.	4 Q.	11 Gr.

B. Untersuchung der Asche der reifen Erbsen.

28. Acht Unzen Erbsen lieferten bei der Einäscherung nur 1 Quentchen 52 Gran Asche. Die Erbsen verkohlten sich leicht und stießen einen dicken Rauch aus, der einen starken Brodtgeruch hatte; die Einäscherung hielt aber sehr schwer.

Die Asche hatte eine grauweiße Farbe, einen alkalischen Geschmack und zog die Feuchtigkeit der Luft stark an. Sie wurde oft mit Wasser ausgelaugt, bis die zuletzt angewandte Wassermenge das Fernambuckpapier nicht mehr veränderte. Der nicht aufgelöste, scharf ausgetrocknete, Rückstand wog 68 Gran; das Wasser hatte also 44 Gran aufgelöst.

29. Die alkalische Flüssigkeit gab, verdampft, 47 Gr. eines salzigen Rückstandes, der wieder aufgelöst und, unter

Aufbrausen, mit Salpetersäure neutralisirt wurde, wodurch etwas eines schwammigen weißen Pulvers niederfiel. Nach dem Absetzen wurde die Flüssigkeit abgegossen und jener Niederschlag ausgesüßt. Sein Gewicht mogte etwa $\frac{1}{2}$ Gr. betragen; er lößte sich in Salpetersäure auf und diese Auflösung wurde nicht durch kleesaures Kali zersetzt; durch reines Kali ließ er sich fällen, lößte sich aber in einem Ueberschuß desselben wieder auf. Er war demnach Thonerde.

30. Die neutralisirte Flüssigkeit wurde, nachdem sie aufgekocht war, mit Kalkwasser so lange versetzt, als sich noch ein Niederschlag bildete. Es sonderte sich phosphorsaurer Kalk ab, dessen Gewicht trocken 22 Gran betrug. Diese enthalten (nach Fourcroy und Vauquelin [4]) 9 Gran Phosphorsäure.

Die Flüssigkeit wurde einige Zeit der freien Luft ausgesetzt und darauf mit salpetersaurem Baryt vermischt. Der dadurch erhaltene Niederschlag wog trocken 16 Gr., welche (nach Bucholz [5]) 5 Gran Schwefelsäure andeuten.

Durch schwefelsaures Silber wurde in der Flüssigkeit ein Niederschlag gebildet, der $30\frac{1}{2}$ Gran betrug, welche (nach Rose [6]) 5,4 Gran Salzsäure andeuten.

31. Vierzig Gran der ausgelaugten Asche (28) übergoß ich mit Salpetersäure, worin sie sich, mit geringem Aufbrausen, bis auf einen schwarzen kohligen Rückstand auflösten. Letzterer, ausgewaschen und scharf getrocknet, wog 12 Gran. Beim Einäschern hinterließ er $5\frac{1}{2}$ Gran,

4) Scherer's Journal der Chemie Bd. 2. S 703.
5) Scherer's Journal der Chemie Bd. 10. S. 375.
6) S. oben S. 28.

welche nach dem Digeriren mit Salpetersäure, Auswaschen und Trocknen einen Rückstand von 4 Gran gaben, der sich wie reine Kieselerde verhielt. Nach Maßgabe des hier ausgemittelten kohligen Gehalts in der Asche fällt das eigentliche Gewicht der letztern auf 96 Gran zurück.

32. Sämmtliche salpetersaure Auflösungen wurden mit reinem Ammonium versetzt, welches einen häufigen weißen Niederschlag bewirkte. Die davon durch Abgießen und Auswaschen erhaltene Flüssigkeit gab durch kleesaures Kali ein Präcipitat von kleesaurem Kalk, 2 Gran an Gewicht, die nahe mit $1\frac{2}{3}$ Gran kohlensaurer Kalkerde gleich gesetzt werden können. Durch reines Kali ließ sich jetzt aus der Flüssigkeit nichts mehr fällen.

33. Der vorhin durch Ammonium bewirkte Niederschlag wog trocken $33\frac{1}{2}$ Gran. Er wurde in einer wässerigen Auflösung des reinen Kali gekocht, wobei sich ein Geruch nach Ammonium entwickelte. Die alkalische Flüssigkeit wurde von dem Präcipitat geschieden und dieser ausgewaschen. Erstere wurde mit Salzsäure übersättigt und darauf mit Ammonium versetzt, wobei sich ein lockerer Bodensatz bildete, der trocken nur 1 Gran wog und sich wie Thonerde verhielt; in der davon abgeschiedenen, bis auf ein Viertel verdampften, Flüssigkeit erregte kleesaures Kali keine Trübung mehr.

34. Das mit Kalilauge gekochte Pulver wurde mit destillirtem Essig digerirt, der den größten Theil davon auflöste. Die Auflösung erzeugte mit vollkommen kohlensaurem Kali keinen Niederschlag; als sie aber aufgekocht ward, bildete sich ein weißes Sediment, das getrocknet $16\frac{1}{2}$ Gr. betrug und sich als Talkerde darthat.

35. Das von dem Essig zurückgelassene Pulver hatte jetzt eine bräunlichweiße Farbe. Es wog trocken $11\frac{1}{2}$ Gr. Es wurde in Salpetersäure aufgelöst, wobei ein Rückstand blieb, der $1\frac{1}{2}$ Gran wog und sich als Kieselerde zeigte. Die Auflösung, nach Abstumpfung mit Ammonium, gab mit blausaurem Kali ein schön blaues Präcipitat. Aus der davon abgesonderten Flüssigkeit schlug Ammonium $7\frac{1}{2}$ Gran phosphorsauren Kalk nieder.

Zieht man diese $7\frac{1}{2}$ Gran phosphorsaure Kalkerde von dem ganzen Gewichte der aufgelösten Substanz ab, so ergeben sich für Eisenoxyd $2\frac{1}{2}$ Gran.

36. Die im Wasser unauflöslichen Theile der Asche der Erbsen bestehen, wie vorstehende Versuche zeigen, größten Theils aus phosphorsaurem Kalk und Talk, wovon letzterer in einem überwiegenden Verhältnisse darin gegenwärtig ist. So viel ich weiß, ist das Bestandtheilverhältniß des letztern noch nicht bestimmt, weswegen ich seine Menge nicht genau anzugeben im Stande bin. Aus den in 33. angeführten, mit Ammonium erhaltenen, $33\frac{1}{2}$ Gran Niederschlag kann man sie, wenn man die übrigen daraus abgeschiedenen Stoffe davon abzieht, ebenfalls nicht genau ableiten, da hier das mit niedergefallene Ammonium mitwiegt und dessen Menge ebenfalls noch unbestimmt ist. Ich werde indessen von demselben die erhaltenen Quantitäten der Thonerde, des erhaltenen phosphorsauren Kalks und des Eisenoxydes abziehen und den Rest als phosphorsauren Ammoniumtalk in Rechnung bringen.

Das Resultat dieser Untersuchung der Erbsenasche besteht demnach in folgendem:

96 Gran Asche (28) gaben 47 Gran salzige Theile (29), die außer der Kohlensäure und dem Kali enthielten:

Phosphorsäure	—	—	9,0	Gran
Schwefelsäure	(30)	—	5,0	—
Salzsäure	—	—	5,4	—
Thonerde (29)	—	—	0,5	—

40 Gran des ausgelaugten Rückstandes wurden zerlegt in

Kieselerde (31 und 35)	—	$5\frac{1}{2}$	—
Kohlensauren Kalk (32)	—	$1\frac{2}{3}$	—
Thonerde (33) —	—	1	—
Phosphorsauren Kalk (35)		$7\frac{1}{2}$	—
Eisenoxyd (35) —	—	$2\frac{1}{2}$	—
Phosphorsauren Ammonium-Talk — —	—	21	—
		$39\frac{1}{6}$	Gran

C. Untersuchung der gekochten Erbsen.

37. Acht Unzen Erbsen wurden mit reinem Wasser so lange gekocht, bis sie ganz weich waren; die ganze Operation währte etwa 3 Stunden.

Das von den Erbsen befreiete Decoct hatte eine hellbraune Farbe, war anfänglich durchsichtig, beim Erkalten wurde es aber trübe und es sonderte sich ein halbdurchsichtiger gallertartiger Körper ab. Es lief schwer durch das Filter, auf welchem die gallertartige Substanz zurückblieb, welche eine Verbindung von Stärkmehl und der vegetabilisch-thierischen Substanz der Hülsenfrüchte zu seyn schien: sie verhielt sich eben so wie diejenige, welche sich aus ei-

nem durch Kochen von Getreidemehl mit Wasser erhaltenen und verdünnten Kleister absondert.

38. Das filtrirte Decoct röthete das Laccmuspapier stark, und wurde durch Zusatz von Galläpfeltinctur milchig; beim nachherigen Verdunsten trübte es sich nicht weiter und gab ein hellbraunes Extract, das im Geruch und Geschmack dem aus ungekochten Erbsen erhaltenen gleich kam. Es war nicht zähe, sondern hatte vielmehr die Beschaffenheit eines consistenten Kleisters aus Stärkmehl, was mir schon zu beweisen schien, daß es nicht bloß aus dem Schleime und der süßen Substanz der Erbsen zusammengesetzt sey, sondern außerdem noch Stärkmehl enthielt. Der Alkohol löste davon einen Antheil auf, der sich wie die oben (24) erwähnte süße Substanz verhielt; das unaufgelöst Gebliebene gab mit Wasser eine kleisterartige, hellbraune und trübe Flüssigkeit, in welcher Galläpfeltinctur einen häufigen Niederschlag erzeugte.

39. Die ausgekochten Erbsen wurden durch ein Sieb gerieben, worin die äußern Häute zurückblieben. Die durchgeriebene Masse röthete das Laccmuspapier. Nach dem Kochen derselben mit vielem Wasser setzte sie sich, beim Erkalten der Flüssigkeit, wieder ab; das überstehende Wasser war weißlich trübe, und wurde es durch Galläpfeltinctur noch mehr; es ließ zuletzt einen kleisterartigen Bodensatz fallen, gleich dem in 37. Die davon befreiete Flüssigkeit röthete schwach das Laccmuspapier, trübte sich beim Verdampfen und hinterließ eine geringe Menge einer gelblichweißen, nur wenig in Wasser auflöslichen, Substanz.

43. Der (39) ausgekochte Erbsenbrei röthete noch immer, obgleich schwächer, das Laccmuspapier und verlor

diese Eigenschaft auch durch öftere Auskochung mit Wasser nicht ganz; aus letzterm setzte sich nachher immer der eben (39) erwähnte kleisterartige Bodensatz ab. Der solchergestalt öfters ausgekochte Erbsenbrei gab, getrocknet, ein gelbes geschmack- und geruchloses Pulver, woraus eine Auflösung von kleesaurem Kali, etwas von der thierisch-vegetabilischen Materie der Hülsenfrüchte aufnahm.

41. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, daß die Erbsen durch anhaltendes Kochen ihren Schleim und süßlichen Bestandtheil, nebst etwas Stärkmehl und vegetabilisch-thierischer Substanz, an das Wasser abgeben, welches sie wirklich auflöst; daß außerdem sich noch eine andere Verbindung aus vegetabilisch-thierischer Substanz und Amylum bildet, die von dem Wasser nur eine Zeitlang zurückgehalten wird, aber nicht aufgelöst ist; es ergiebt sich ferner, daß die gekochten Erbsen ihre Säure sehr stark zurückhalten, und sich durch Wasser nicht ganz davon befreien lassen.

B. Untersuchung der Saubohnen.

42. Zu meinen Untersuchungen wählte ich eine, zum Speisen vorzüglich brauchbare, Sorte der Saubohnen; sie wird nicht groß und erhält, beim Reifen, eine schwarze Oberhaut; sie treibt zwar einen niedrigen Stengel, der aber sehr viel Schoten ansetzt. Die unreifen Bohnen werden beim Kochen nicht braun, wie die gewöhnliche Sorte, sondern behalten eine grüne Farbe, und zeichnen sich durch Schmackhaftigkeit aus. Sie waren in einem fetten Gartenboden gezogen und völlig reif.

Acht Unzen derselben wogen, nach dem Austrocknen, 6 Unz. 6 Q. Dieselbe Menge, mit Wasser eingequellt, wurde, an Umfang und Gewicht noch ein Mahl so groß und sie ließen sich jetzt leicht von ihren äußern schwarzen Häuten trennen, welche, getrocknet, 6 Q. 26 Gr. wogen.

43. Die enthäuteten Bohnen wurden, wie die Erbsen (in 20), behandelt. Es blieb eine weiße faserige Substanz zurück, die getrocknet 9 Quentchen wog. Sie ließ sich nicht so leicht zerreiben, wie die Faser der reifen Erbsen; das weiße mehlartige Pulver gab indessen, mit kaltem Wasser, einen zusammenhängenden Brei, und mit siedendem Wasser einen halbdurchsichtigen Kleister, bei dessen Verdünnung mit heißem Wasser sich eine pulverförmige weiße Substanz absetzte, die von Säuren, Alkalien, Alkohol und Aether nicht angegriffen wurde, und sich übrigens wie Pflanzenfaser verhielt, die wahrscheinlich aus den innern Häuten der Samenlappen entstanden war; sie betrug fast die Hälfte des angewandten Pulvers.

Die Faser der Bohnen unterscheidet sich also von der der Erbsen vorzüglich dadurch, daß sie, neben der stärkmehlartigen, eine beträgtliche Menge gewöhnlicher Pflanzenfaser enthält.

44. Die durch Auswaschen des Bohnenbreies erhaltene Flüssigkeit gab, bei derselben Behandlung, dieselben Erscheinungen, wie die vom Erbsenbrei (in 22). Der zuerst niederfallende Satz war körnig, sehr weiß, verhielt sich wie reines Amylum, und wog trocken 1 Unze 7 Quentchen 40 Gran.

Der zweite lockerere Satz war graulichweiß, getrocknet gelbbraun, betrug 6 Quentchen und ließ sich leicht zu ei-

nem gelblich weißen Pulver zerreiben. Die Hälfte davon wurde mehrmahls mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali in gelinder Wärme digerirt, wodurch sich die gelbe Schattirung verlor. Nach dem Auswaschen und Trocknen betrug es 2 Quentchen 9 Gran (für das Ganze also 4 Quentch. 18 Gran) und löste sich in siedendem Wasser zu einem durchsichtigen Kleister auf, wodurch es sich ebenfalls als Stärkmehl erwies.

Die kalische Flüssigkeit gab, beim Neutralisiren mit Salzsäure, einen häufigen käsigen Niederschlag, der Anfangs, durch die ihm anhängenden Blasen des kohlensauren Gas, auf die Oberfläche der Flüssigkeit gehoben wurde, endlich aber zu Boden fiel, nach dem Auswaschen und Trocknen 49 Gran (für das Ganze also 1 Quentchen 38 Gran) betrug, von hellbrauner Farbe war und sich wie die thierisch-vegetabilische Substanz der Hülsenfrüchte verhielt.

45. Die in 44. von den ersten Niederschlägen abgegossene milchige Flüssigkeit klärte sich binnen 18 Stunden gänzlich und setzte ein lockeres grauweißes mehlartiges Pulver ab, welches ausgewachsen und getrocknet 8 Q. 30 Gr. betrug und nun aus hellbraunen, leicht zerbrechlichen, Stücken bestand. Kohlensaure Kaliauflösung nahm einen Theil davon auf, welcher durch Salzsäure, als thierisch-vegetabilische Substanz d. H. wieder ausgeschieden wurde. Was das Kali unaufgelöst gelassen hatte, war weiß und gallertartig und wurde durch Sieden mit Wasser in Stärkmehl, und eine der Pflanzenfaser gleichende Substanz, zerlegt. Das Verhältniß dieser drei Substanzen in der erwähnten Menge

war 5 Quentch. 18 Gran, 1 Quentch. 54 Gran und 1 Quentch. 10 Gran.

46. Aus der in 45. abgegossenen, jetzt klaren, gelbgefärbten, Flüssigkeit schieden sich, beim Verdunsten bis zur Hälfte, grauweiße Flocken von Eyweiß aus, die trocken 18 Gran wogen. Die Flüssigkeit röthete Laccmuspapier; sie wurde durch schwefelsaures Silber, Ammonium, Baryt und kleesaure Kalkerde getrübt; salpetersaures Quecksilber, schwefelsaures Eisen und Galläpfelaufguß erzeugten starke weiße Niederschläge. Bei fernerem Abdampfen derselben schieden sich noch weiße Flocken aus, die aber, wenn ich die Flüssigkeit, zur Absonderung derselben, erkalten ließ, verschwanden, und bei abermahliger Erhitzung wiederum zum Vorschein kamen, was ich mehrmals wiederholen konnte. Ich goß daher die Flüssigkeit zuletzt heiß durch ein lockeres Filter. Die darauf zurückgebliebenen Flocken wogen trocken 9 Gran, waren grauweiß, ließen sich leicht zerreiben und zeigten sich bei näherer Untersuchung als aus phosphorsauren Erden und Eiweißstoff bestehend.

47. Die Flüssigkeit lieferte endlich 6 Quentchen 30 Gran hellbraunes Extract, von der Dicke eines steifen Honigs und unangenehm bitterlichen Geschmack. Alkohol nahm daraus durch wiederholte Digestion 2 Quentchen 16 Gran auf. Aus der Auflösung schieden sich, beim Abziehen des Alkohols, braune Flocken von thierisch-vegetabilischer Substanz aus, nach deren Abscheidung sie 2 Quentch. 14 Gran hellbraunen durchsichtigen extractähnlichen Rückstand von unangenehm bitterlichen Geschmack gab, dessen Auflösung in Wasser an der Atmosphäre nicht verändert wurde, das Laccmuspapier stark röthete und mit Kalkwasser einen star-

ken Niederschlag gab, der sich wie phosphorsaurer Kalk verhielt.

48. Der vom Alkohol nicht aufgelöste Theil des Extracts war hellbraun, von nicht unangenehmen, etwas salzigem, Geschmack. Die Auflösung desselben in Wasser war zähe und trübe; sie setzte nach starker Verdünnung ein weißes Pulver ab, das, ausgewäschen und getrocknet, 32 Gran wog, sich ganz in Salpetersäure auflöste, und in dieser Auflösung sich als phosphorsaure Erden verhielt. Die von diesem Pulver befreiete Auflösung des Extracts röthete das Laccmuspapier nicht; sie gab verdunstet 2 Q. 57 Gr. einer Substanz, die sich wie Schleim verhielt.

49. Die aus 8 Unzen Bohnen abgeschiedenen unmittelbaren Bestandtheile bestehen, Vorstehendem nach, in folgenden:

	Unz.	Qu.	Gr.
Feuchtigkeit (42)	1	2	—
Aeußere Häute (43)	—	6	26
Stärkmehlartige Faser und Pflanzenfaser (43 u. 45)	—	10	10
Amylum (44 und 45)	2	5	52
Thierisch-vegetabische Substanz der Hülsenfrüchte (44, 45 und 47)	—	6	57
Eiweiß (46)	—	—	31
In Alkohol auflösliches Extract (47)	—	2	16
Pflanzenschleim (48)	—	2	57
Phosphors. Erden (46 u. 47)	—	—	37½
	7 U.	5 Q.	46½ Gr.

7.

Schreiben an J. B. van Mons, über verschiedene physikalisch-chemische Gegenstände.

Von J. W. Ritter.[1])

München, im September 1805.

— Was mich betrifft, so haben folgende Arbeiten von mir, in der letzten Leipziger Ostermesse, die Presse verlassen: 1. das Electrische System der Körper. Leipzig bei Reclam, 1805. 8.; 2. die Fortsetzung meiner Beiträge zur nähern Kenntniß des Galvanismus, oder Bd. II. Stück 3. und 4.

In ersterem Werke habe ich einen Versuch gemacht, die von Volta bei den Metallen aufgefundene Ordnung, nach welcher sich dieselben gegenseitig electrisiren, auch auf die übrigen Körper überzutragen. Nennen wir diese Ordnung ihre Spannungsreihe, so findet sich, daß alle Körper eine solche Reihe bilden, von der die Metalle dann nur einige wenige Glieder sind.

1) In der Handschrift vom Verfasser für das Journal mitgetheilt. G.

Daß die Isolatoren der Electricität unter sich eine solche Ordnung behaupten, war unter andern schon ein Gedanke des sel. Bergman's; er nennt sie ihren ordo naturalis l. consvetus. Ich habe die Beobachtungen zusammengestellt, welche Du Fay, Wilke, Lichtenberg, Cavallo, Cigna, Socin, Symmer, Wilson, Kortum, Vassalli, Villarsy, Aldini, von Gersdorff, von Arnim, van Marum, Aubert, Hauy, v. Herbert, und andere, über die Art der Electricität gemacht haben, welche dieser oder jener von je zwei zusammen geriebenen Körpern erhalten, und das gemeinschaftliche Resultat ist gewesen, daß bei den Isolatoren aufs strengste eine gleiche Ordnung Statt habe, als bei den Metallen in Volta's Versuchen. Je weiter in ihrer Spannungsreihe zwei Körper von einander abstehen, desto größer sind auch, unter übrigens gleichen Umständen, die Electricitäten, und wenn in der Reihe a, b, c, d, e, etc., a mit e + E erhielt, erhält es dieses sicher auch, nur schwächer, mit d, c und b. u. s. w. Es giebt viele Umstände, welche den Ort eines Isolators in der Spannungsreihe verändern können, als Temperatur, Vermehrung oder Verminderung der Masse, Rauhheit u. s. w.; immer aber wird derselbe an diesem seinem neuen Orte dennoch streng das Gesetz der Reihe fortbeobachten, und es scheint nichts zu geben, was ihn hiervon abbringen könnte. Die Reihe selbst ist also durchaus constant. Es ist merkwürdig, die fremdartigsten Beobachtungen, und die fast alle ohne eine Rücksicht auf jene Ordnung angestellt waren, in diesem Grade zu ihrer Fortsetzung und Bestättigung zusammentreffen zu sehen.

Nicht aber bloß Isolatoren, sondern auch die Leiter der Electricität, sobald sie nur zu Versuchen fähig sind, verhalten sich wie strenge Glieder dieser eben erwähnten Spannungsreihe der Isolatoren. Umgekehrt verhalten sich wieder die Isolatoren als strenge Glieder der Spannungsreihe der Leiter. Volta's Spannungsreihe der metallischen Leiter ist also gleichsam nur ein Theil der großen und allgemeinen Spannungsreihe aller Körper, welche es überhaupt nur giebt. Sie enthält bloß diejenigen Körper dieser Reihe, welche leiten, so wie die Spannungsreihe der Isolatoren bloß diejenigen Körper aus ihr enthält, welche isoliren.

In jeder andern Hinsicht ist kein Unterschied zwischen beiden Reihen, und sie bilden schlechthin nur eine Einzige. Vortreflich sind mir hier die schönen Versuche von Hauy, über die Electricität metallischer Körper, an Wolle oder Seide gerieben, zu Statten gekommen, und was sie nicht enthielten, fand ich bei Cavallo, Canton, Wilson, Vassalli, Kortum und anderen.

Volta nennt die metallischen Leiter, Leiter der ersten Klasse, also ist auch ihre Spannungsreihe eine Spannungsreihe der ersten Klasse. Sie sehen, daß diese Spannungsreihe sich viel weiter erstreckt, und alles, was ich ihr unterordnete, ist Glied einer großen Spannungsreihe der ersten Klasse. Volta unterscheidet noch eine zweite Klasse, wohin die flüssigen oder feuchten Leiter gehören, oder eigentlich alle, die sich dem Gesetze der Spannungsreihe erster Klasse nicht gemäß verhalten. Ich habe gefunden, daß diese besondere Art Leiter

nicht ursprünglich schon Leiter der zweiten Klasse sind, sondern, daß sie im Versuche, unter Bedingungen, die freilich die gewöhnlicheren sind, erst dazu werden. Ursprünglich haben sie dieselbe Anlage in sich, sich wie Leiter erster Klasse zu verhalten, als wie die Metalle, und, wenn die Bedingungen die gehörigen sind, verhalten sie sich auch in der That als solche. Diese Bedingungen bestehen in nichts anderem, als darin, daß die Flüssigkeit das Metall nicht oxydiren, nicht oxydirend auf dasselbe wirken könne. Man bemächtiget sich dieser Bedingung, wenn man die Berührung zwischen dem Metall und der Feuchtigkeit so vorübergehend einrichtet, als möglich, oder, wenn man die Feuchtigkeit in so großer Verbreitung, oder von dem Körper, der mit ihr getränkt ist, so fest angezogen, mit dem Metall zusammenbringt, daß es nicht zu dieser Oxydation kommen kann. Denn, wie jeder chemische Proceß, so bedarf auch diese Oxydation eine gewisse Zeit, um sich realisiren zu können, und bricht man den Versuch ab, ehe sie verlaufen ist, so hat sie sich noch nicht realisirt. Ueber diesen Punkt habe ich viele Beobachtungen beigebracht, und, wenn ich nicht irre, ist Fourcroy der erste gewesen, der hierauf aufmerksam gemacht hat (S. Mémoires et observations de Chimie, par Fourcroy; à Paris, 1784, 8, p, 407.). Auch bei den Processen, welche schnell in den Gang kommen, geht doch einige Zeit hin, ehe der Proceß in seiner ganzen Stärke zugegen ist, ja auch nur anfängt, nur ist sie hier verhältnißmäßig kleiner.

Verstehen Sie jetzt die Beobachtungen, welche Volta in seinem dritten Briefe an Gren, in Brugnatelli's Annali

Annali di Chimica, T. XIV. p. 35 — 39, und wieder in dem ersten Briefe an Aldini, in denselben Annali, T. XVI. p. 77 – 78, anführt? — Er erzählt sie dort bloß als Anomalien, denen er auszuweichen lehrt. Dieses aber kommt bloß daher, daß er die Electricitäten kennen lehren will, welche Metalle und Flüssigkeiten in der Kette von Galvani annehmen, wo sie ohne alle Störung und lange Zeit, mit einander in Berührung sind.

Sie werden diese Beobachtungen noch besser verstehen, wenn sie ein für alle Mal bemerken, daß die Electricitäten, welche zwei Körper dem Gesetze der ersten Klasse gemäß erhalten, jederzeit die umgekehrten sind von denen, welche sie dem Gesetze der zweiten Klasse gemäß, oder sobald der Oxydationsproceß zwischen ihnen eingetreten ist, erhalten. Eben so sind wieder die Electricitäten, welche zwei Körper dem Gesetze der zweiten Klasse gemäß erhalten, die umgekehrten von denen, die sie nach dem der ersten Klasse erhalten würden.

Dieses ist ein sehr wichtiger Punkt. Setzen Sie, — und Sie irren wenigstens, insofern es möglich ist, nicht — daß alle Körper sich dem Gesetze der ersten Klasse gemäß verhalten, und es wird so wenig eine Kette von Wirksamkeit möglich seyn, als von drei Metallen, die sich unter einander beständig und ausgemacht, nur nach dem Gesetze einer Klasse, d. h. der Ersten, verhalten. Nun würden aber in der That sich alle Körper so verhalten, wenn nicht von den Dreien, die jedesmal zur einen Kette angewandt werden, zwei zum Oxydationsproceß zusammenträten. Wie dieser eintritt, ist auch sogleich die Kette wirksam; wie

kann sie es doch aber anders werden, wenn nicht, eben mit dem Oxydationsproceß, umgekehrte Electricitäten entstehen, welche die vorigen, die zu Folge der ersten Klasse da waren, schwächen, aufheben, ja sogar über sie prädominiren? — Dieses ist wirklich das ganze Geheimniß der Art, auf welche Wirksamkeit in einer Kette zu Stande kommt.

Sie sehen hiermit auch, von welcher Wichtigkeit, und von welcher Art der Wichtigkeit, der Oxydationsproceß in der Galvanischen Kette und Säule ist. Je größer er ist, desto wirksamer sind beide, und wo er ganz fehlt, fehlt auch alle Wirksamkeit. Ich habe hiervon die schönsten Beispiele an Ketten aus Silber, Gold und reiner Salzsäure. Es ist nicht die mindeste Wirkung in ihr. Nehmen Sie, statt der Salzsäure, Salpetersäure und den Augenblick ist diejenige Wirkung da, die schon Fontana in seinen Recherches sur la nature de l'air nitreux etc. à Paris 1776. Part. II. beschreibt. In Ketten aus Salpetersäure, Gold und Platina, ist wiederum nicht die mindeste Wirkung zugegen.

Das Vorige giebt ferner die Schlüssel zur Aufklärung einer Menge der sonderbarsten Erscheinungen, die ich zum Theil selbst erst entdeckte. Es würde mich aber zu weit führen, wenn ich hier mehr als einige Phänomene angäbe; die übrigen muß man im Werke selbst nachsehen. Wahr aber ist es, daß eine Säule, deren Lagen aus Eisen, concentrirter Salpetersäure und Wasser bestehen, die umgekehrten Electricitäten zeigt von einer, wo sie aus Eisen, bis zu einem gewissem Grade diluirter Salpetersäure und Was-

ser bestehen. Auch Hydrogen und Oxygen erscheinen nun an den entgegengesetzten Polen. Ferner zeigt eine Säule aus Zink, concentrirter Kalilauge und Wasser, die umgekehrten Electricitäten von denen, die eine Säule aus bis zu einem gewissen Grade diluirter Kalilauge und Wasser zeigt. Hydrogen und Oxygen erscheinen ebenfalls an den entgegengesetzten Polen. In diesen Versuchen hat die Säule mit concentrirter Säure ihre Electricitäten so vertheilt, wie die Säule mit diluirtem Kali, und wieder die Säule mit concentrirtem Kali genau so, wie die Säule mit diluirter Säure. Es ist aber auch bekannt, wie viel stärker eine diluirte Säure ihre oxydirende Wirkung auf ein Metall ausübt, als eine concentrirte, und wieder, wie viel stärker ein concentrirtes Kali, als ein diluirtes. (Letzteres schützt sogar vor Oxydation, wie wir dieses in vielen Versuchen im Kreise der Voltaischen Säule bemerken). Ich könnte Ihnen noch eine Menge ähnlicher Erscheinungen mittheilen, die ich seit der Zeit aufgefunden habe.

Sie haben bemerkt, daß ich oben Volta's zweite Klasse in einem etwas anderen Sinne genommen habe, als Er selbst anfänglich. Er bezieht diesen Namen bloß auf den feuchten Leiter, der mit dem Metalle vom Gesetze der ersten Klasse abweicht. Ich aber sage: sobald der feuchte Leiter von diesem Gesetze abweicht, weicht auch der feste oder trockne davon ab; sie verhalten sich also beide nach dem Gesetze der zweiten Klasse, oder als zweite Klasse. Ich habe untersucht, wie weit diese Fähigkeit der Körper, nach dem Gesetze der zweiten Klasse zu wirken, gehe. Das Resultat ist gewesen, daß es keinen einzigen

Körper, keine einzige zwei Körper, gebe, die nicht dieses Ueberganges zur zweiten Klasse fähig wären. Hieraus entspringt eine **neue** electrische Ordnung der Körper, eine **Spannungsreihe der zweiten Klasse**, die eben so allgemein ist, wie die Spannungsreihe der ersten Klasse, d. i., die **alle** Körper umfaßt. Aber freilich stehen in vielen Fällen Hindernisse entgegen, daß je zwei Körper nicht sogleich zu der ihnen nach dem Gesetze zweiter Klasse möglichen Spannung gelangen; oft sind es nur Annäherungen zu ihr, oft auch nur geringe Grade dieser letzteren. So ist die Spannung nach der zweiten Klasse, bei Salpetersäure und Silber weit geringer, als die bei Salpetersäure und Zink; so wieder bei der Salpetersäure und Zink weit geringer, als die bei oxydirter Salzsäure und Zink; so wieder die bei kalter Salzsäure und Zink geringer, als die bei warmer Salzsäure und Zink. Erst wenn **zwei feuchte** Leiter in Berührung sind, ist die Spannung **sogleich** so groß, als sie nach dem Gesetze der zweiten Klasse seyn kann. Daher wird es Ihnen auch unmöglich, eine wirksame Kette aus drei Leitern zusammenzusetzen, welche alle drei feuchter oder vielmehr flüssiger Art sind, selbst wenn auch der beste Oxydationsproceß zwischen zwei von ihnen zu Stande gebracht würde, wie etwa durch Schwefelleberauflösung und Salpetersäure.

Sie sind noch begierig zu wissen, in welcher Gegend die sogenannten **feuchten** Leiter, sobald sie sich gegen die trocknen nach der ersten Klasse verhalten, in der Spannungsreihe dieser ersten Klasse stehen? — **Ueber** den trocknen, d. i. sie werden dann sämmtlich mit ihnen **negativ**.

Unter ihnen selbst ist dann wieder die Ordnung, daß Wasser mit den Alkalien negativ, mit den Säuren aber positiv, wird; daß die Alkalien mit dem Wasser sowohl, als mit den Säuren positiv; die Säuren aber mit dem Wasser sowohl, als mit den Alkalien negativ werden. Nach **Volta** (Annali di Chimica T. XVI. p. 79) würden die Electricitäten umgekehrt liegen, aber gerade die Umstände seiner Versuche gaben es auch, daß sie sogleich nach der zweiten Klasse wirken mußten. Nach dieser aber erscheinen wirklich die Electricitäten in der umgekehrten Ordnung von der nach der ersten Klasse.

Glauben Sie indessen nicht, daß je zwei Körper das Gesetz der ersten Klasse, unter dem, wie wir gesehen haben, sie alle stehen, je ganz umgehen, und unmittelbar sogleich sich bloß nach der zweiten Klasse electrisiren könnten. Eben so wenig glauben Sie, daß, wenn die Wirkung nach der ersten Klasse in die nach der zweiten übergegangen ist, nun das Gesetz der ersten Klasse ganz außer Einfluß gesetzt sey, die Körper sich also nur und allein nach dem Gesetze der zweiten Klasse erregten. So groß auch die Erregung nach der zweiten Klasse ist, so ist doch jederzeit die nach der ersten Klasse noch allemal zugleich mit in ihr enthalten. Es ist bloß der Unterschied, daß die Erregung nach der ersten Klasse, in so fern Spannung ihr proportionales Maß seyn soll, weit früher Grenzen oder Schranken hat, als die Erregung nach der zweiten, und daß überhaupt die in jeden zwei Körpern begründete Erregungsfähigkeit nach der zweiten Klasse, ungleich größer ist, als die nach der ersten. Wo es nun zur

wirklichen Erregung nach der zweiten Klasse kommen kann, heben die Electricitäten, die ihr zu Folge erzeugt werden, diejenigen immer mehr auf, die nach der ersten Klasse erzeugt werden. Es kommt so weit, daß endlich mehr Electricität nach der zweiten Klasse vorhanden ist, als nach der ersten. Diese erscheint nun im Grade erwähnten ihres Uebergewichts über letztere frei, und heißt nun eigentlich erst Spannung nach der zweiten Klasse. Während sie aber entsteht, wächst uud fortdauert, fährt nichts desto weniger die Erregung nach der ersten Klasse noch immer fort, aber die Electricitäten nach der zweiten Klasse erhalten sich in dem angezeigten Uebergewicht über sie, indem nur ein Theil von ihnen nöthig ist, die nach der ersten Klasse entstehenden immer wieder aufzuheben.

Selbst wenn, wie wir uns ausdrücken, sich zwei Körper bloß nach der ersten Klasse erregen, und Spannung nach ihr zeigen, ist doch schon einige Electricitätserregung nach der zweiten Klasse immer zugleich mit vorhanden. Es giebt keine absolute Erregung nach der ersten, so wenig als auch nach der zweiten Klasse. Hier aber liegt der Grund, daß beide Spannungen endlich sind. Wie Volta, in seinen Briefen an Gren, diese Endlichkeit der Spannung, und zwar der Spannung nach der ersten Klasse, erklärt, weiß ich wohl. Auch Er fühlte, daß z. B. die beiden Metalle, ins Unendliche positiv und negativ zu werden trachten müßten. Auch kann ich sagen, daß ich die Gründe verstanden habe, aus denen er ableitet, wie diese Spannung dennoch endlich und so klein ist. Aber ich muß gestehen, daß diese Gründe mich nicht befriedigen; auch

hat Volta selbst es späterhin aufgegeben, den Act der Electricitätserregung erklären zu wollen. Warum ich nicht mit ihnen zufrieden seyn kann, finden Sie im Buche selbst. Die Reihe der Spannungen nach der ersten Klasse, diejenige, die wir gewöhnlich darunter verstehen, ist also in der That nichts, als die Reihe der Beschränkungsgrade der wahren Spannungen erster Klasse durch die Electricitäten nach der zweiten Klasse. Genau so ist auch, umgekehrt, die Reihe der Spannungen nach der zweiten Klasse, nichts als die Reihe der Beschränkungsgrade der wahren Spannungen zweiter Klasse durch die Electricitäten nach der ersten. Es folgt hieraus viel Wichtiges über die electrische Natur der Körper, theils aber ist es noch nicht vollständig entwickelt, theils muß ich das bereits wirklich Entwickelte hier übergehen.

Es ist nicht zu leugnen, daß eine Menge directer Versuche noch fehlen, um manches, was ich im Vorigen angab, unmittelbar zu beweisen. Allein, wozu soll ich es verhehlen, daß ich mich durch viele Uebung in den Besitz eines Calculs gesetzt habe, der auf den approbirtesten Grundsätzen der Electricität, und welche wir fast alle Volta verdanken, beruht; daß ich diesen nur an bekannte Erscheinungen anlege; daß ich aber mit ihm auch in Gegenden eindringen kann, wo der unmittelbare Versuch oft nicht mehr möglich ist; alles dieses aber auf eine Art, die ich Volta selbst in jedem Augenblicke zur Bestättigung vorzulegen bereit bin, weil ich weiß, daß er mit ihr eben so vertraut ist, als ich; obgleich sie gerade dasjenige gewe-

sen ist, was man unglücklicher Weise am wenigsten von ihm gelernt hat.

Ich kann Ihnen überhaupt nicht sagen, wie glücklich und immer glücklicher man ist, je mehr man in den Untersuchungsgeist dieses ersten aller Physiker eindringt, und ihn sich zu eigen macht. Mir wenigstens ist seit langer Zeit kein Phänomen an Kette und Säule mehr vorgekommen, über welches ich nicht sogleich im Stande gewesen wäre, an seiner Hand und an den Resultaten seiner Beobachtung mich zu orientiren. Daß ich übrigens vielleicht oft weiter ging, wie er, wird nichts, als was er selbst wünscht, seyn. Die Art aber, auf die es geschah, wird er immer für die seinige erkennen müssen, weil es die einzige ist, die die Natur vorschreibt.

Wenn wir eingestehn, daß, wo Electricität erregt wird, Erregung Statt habe, so geben wir damit zu, daß die Körper electrische Erregbarkeit haben. Wenn ferner die Electricitäten unter gegebenen Umständen die umgekehrten seyn können von denen unter andern, so werden damit auch die Erregbarkeiten die umgekehrten seyn. Wir finden somit, daß jeder Körper eine doppelte Erregbarkeit in Bezug auf die Electrisirbarkeit habe. Merkwürdig ist es dabei, daß allemal eine gewisse von diesen beiden Erregbarkeiten zuerst und im höheren Grade afficirt wird, als die andere, indem alle Körper sich zuerst nach der ersten Klasse erregen, bevor die Erregung nach der zweiten hinzukommt oder das Uebergewicht erhält. Abstrahiren wir von der Beziehung dieser Erregbarkeiten auf Electricität, und nehmen sie

als Erregbarkeiten überhaupt. Sollten sie, und die Ordnung, in der auf sie gewirkt wird, das alleinige Eigenthum der anorgischen Natur seyn? —

Sie sind es nicht, — und dieses darzuthun, macht den Gegenstand des anderen Werkes aus, was mit jenem zugleich erschien. In meinen Beiträgen, B. II. St. 3 und 4, habe ich dargethan, daß Alles Organische eine gleiche doppelte Erregbarkeit besitze, daß ebenfalls die eine von ihnen dieienige ist, auf die allemal zunächst gewirkt wird, welchen Reiz man auch anwende, also auch, wenn es der electrische ist. (In den Bewegungsorganen ist diejenige Erregbarkeit, die beständig zuerst in Anspruch genommen wird, vornehmlich in den Flexoren oder Beugemuskeln herrschend, diejenige aber, die nachher in Thätigkeit gesetzt wird, vornehmlich in den Extensoren oder Streckmuskeln). Jederzeit ist das Product, was aus der Erregung des Organs nach der ersten Erregbarkeit entsteht, das umgekehrte von dem nach der andern oder letzten, es möge sich nun als Bewegung oder Empfindung äußern; diejenige Kette, die bei schwacher Wirksamkeit und hoher Erregbarkeit der Organe, (wie z. B. bei Fröschen gleich nach dem Erwachtseyn aus dem Winterschlaf), beinahe einzig auf die Flexoren wirkt, giebt nur in diesen Contraction, und zwar ist es nicht auf der positiven, sondern auf der negativen Seite, daß die Contraction bei der Schließung erfolgt. Wirkt die Kette stärker, und ist die Erregbarkeit geringer, so wird fast allein auf die Extensoren gewirkt, und es ist auf der positiven Seite, daß die Contraction bei der Schließung er-

scheint. Zugleich ist, während dem Scheiden der organischen Erregbarkeit, es allemal die erste, welche zunächst verschwindet; die zweite oder letzte überlebt jene allemal, und sie ist es beständig, deren Tod das völlige Scheiden alles und jeden Organischen begleitet.

Was hierauf die Sinne betrifft, so ist es durchaus Gesetz, daß ein und der nemliche Einfluß, bei zu einem gewissen Punkt höheren Grade, beständig das Umgekehrte bewirkt von dem bei einem niederen. Derselbe Pol der Säule, der, bei niederer Action derselben, das Gefühl von Wärme bringt, giebt, bei höherer, das der Kälte, und umgekehrt. Derselbe Pol, der auf der Zunge den sauren Geschmack giebt, giebt, bei höherer Action, den alkalischen, und umgekehrt. Derselbe Pol, der im Auge gewöhnlich blaues Licht hervorbringt, bringt bei höherer rothes hervor, und umgekehrt.

Sollte man nicht auf die Vermuthung kommen, daß alle organische Erregbarkeit nur eine zu den besondern Zwecken des Organismus besonders verwendete electrische sey? — Und haben nicht Voltá selbst, und andere achtungswürdige Männer vor ihm, längst schon die Vermuthung gehegt, und die Erfahrung sie seitdem nach Möglichkeit bestätigt, daß der universelle Reiz für alle Sinne, (das Getast beinahe allein ausgenommen), die Electricität sei? —

Lassen Sie uns aber darum noch nicht glauben, daß alle Reizung, alle Empfindung, in nichts bestehe, als in einer bloßen Verbindung des + oder — E mit dem — oder + E des Organs. Hiervon bin ich weit entfernt.

Nicht im mindesten aber davon, daß durch äußere Reize, und namentlich durch den electrischen, diejenigen electrischen Processe, in denen sich die heterogenen Theile organischer Körper schon von sich selbst kontinuirlich befinden müssen, so modificirt werden, daß bald die Erregung nach dieser bald die Erregung nach jener Erregbarkeit, die Oberhand hat, während im empfindungslosen Zustande sie vielleicht im Gleichgewichte stehen, was eben seiner gleichförmigen Fortdauer wegen, kein Material für die Wahrnehmung geben kann. — Nur auf diese Art werden mir eine Menge Phänomene an organischen Körpern erklärlich, wohin vor allem die Hemmung der Fortpflanzung der Reitzung in lebenden Nerven durch Unterbindung oder Durchschneidung dieser Nerven gehört. Wird über die electrische Natur der inneren Vorgänge in organischen Körpern irgend etwas Erläuterung geben können, so denke ich, werden es ganz vorzüglich fernere Versuche mit den electrischen Fischen seyn. Ich habe in meinen Beiträgen, B. II. S. 3. und 4 S. 247, aus Gründen, die ich verantworten kann, b[illegible]orhergesagt, daß erschütternde Organe des Zitteraals [illegible]die nach der Trennung ihrer Nerven vom Gehirn g[illegible]unwirksam zu seyn scheinen, in dem Augenblick wieder starke Schläge geben werden, als man die Hirnenden ihrer Nerven, auch nur in einer ganz kurzen Länge, auf gehörige Weise in den Kreis einer mäßigen Voltaischen Säule bringen wird, und während sie darin seyn werden. Ja ich vermuthe sogar, daß schon eine starke mechanische Reizung dieser Nerven ihre Organe von neuem in Thätigkeit setzen wird. Möchte Herr von Humboldt, der so eben mit Versuchen über

die Raja torpedo beschäftigt seyn soll, hierauf Rücksicht nehmen können! —

Mit *Volta* übrigens die electrischen Organe dieser Fische für natürliche Voltaische Säulen zu halten, bin ich vorzüglich darum nicht im Stande, weil ihre Wirksamkeit während dem Leben des Thiers so außerordentlich vom Gehirn abhängig ist, und aufhört, wie man sie mit diesem außer Zusammenhang setzt. Offenbar fließt ihnen vom Gehirn erst die Bedingung zu, zu Folge welcher sie *erst zu dem werden, was sie von sich selbst nicht sind*; und dieser Einfluß kann in nichts anderem bestehen, als die in den Organen vorhandenen Elemente erst zu Aequivalenten von Voltaischen Säulen zu ordnen, oder, wären sie auch zuvor schon dazu geordnet, doch die electrischen Erregungen zwischen diesen Elementen dahin abzuändern, daß sie nun nicht mehr nach dem Gesetze bloß einer Klasse vorhanden sind, es sey dieses nun nach der ersten, oder, welches weit wahrscheinlicher ist, nach der zweiten. So gewiß es ab[illegible] daß alle auch noch so verschiedene Reizungsarten [illegible]etzt in Eine und die Nemliche nächste Ursache der Empfindung und der Bewegung auflösen, so gewiß wird obige Wirkung auf jene Organe auch von allem dem hervorgebracht werden können, was nur überhaupt Nerven wirksam reizt. —

— Ich habe Gelegenheit gehabt, in den beiden genannten Werken noch *verschiedene Bemerkungen* beizubringen, welche auch für sich betrachtet von Interesse seyn können, und von denen ich hier einige auszeichnen will.

S. 192 — 214 der Beiträge habe ich mehrere Beobachtungen über die chemischen Wirkungen des Lichts und der verschiedenen Farben des Prismaspectrums angeführt, die denen zur Fortsetzung dienen, welche Sie bereits aus dem Journal de physique par Delamétherie, Frimaire an XII. p. 409 — 411, und aus Gilberts Annalen der Physik, B. XII. S. 409 — 415, kennen werden. Ich habe mit achromatischen Prismen gefunden, daß die chemischen Stralen des Lichts vollkommen die nemlichen Brechungen und Zerstreuungen befolgen, wie diejenigen Stralen, von denen der größte Theil uns als leuchtend erscheint. Man hat somit diejenigen Stralen, welche außerhalb des Roths des Prismabildes, und ebenfalls diejenigen, welche außerhalb des Violetts desselben Bildes befindlich sind, und nicht gesehen werden, nur als solche zu betrachten, die zu schwach leuchten, um von uns gesehen werden zu können. Concentrirt man sie durch Brenngläser, so gelingt es allerdings, sie sichtbar zu machen, und je größer die Linse ist, desto weiter ab vom sichtbaren Theile des Prismabildes gelingt es auch, diese unsichtbaren Stralen ebenfalls sichtbar zu machen. Nur reüssirt man mit diesem Mittel auf der Seite des Violetts mehr, wie auf der des Roths, weil die letzteren Stralen bei weitem reflexibler sind, wie die auf der erstern. Da nun auch die Stralen des Lichts, in Hinsicht auf ihr Vermögen, Wärme zu erzeugen, ganz den nemlichen Brechungs- und Zerstreuungsgesetzen folgen, als die sichtbaren oder die „optischen“ (wie dieses schon Herschel mit achromatischen Prismen fand,) so glaube ich, daß zwischen den chemisch wirkenden, den Wärme erzeugenden, und den

leuchtenden Stralen (diejenigen inbegriffen, welche durch Concentration leuchtend werden,) kein wesentlicher Unterschied Statt habe, und daß bloß eben so viele „Eigenschaften" Eines und Desselben Strales, ihnen den Schein geben, als wären es wesentlich von einander verschiedene Ausstralungen der Sonne.

Eben so halte ich auch die irrdische stralende Wärme für vollkommen Eins mit den Stralen des Prismaspectrums des Sonnenlichts, welche vorzüglich Wärme erzeugen. Wir dürfen nemlich nicht vergessen, was uns die tägliche Beobachtung lehrt, dieses nemlich: daß jeder irrdische Körper durch steigende Erhöhung seiner Temperatur beginnt, die Rolle einer Sonne im Kleinen zu spielen. Zuerst verlassen ihn die am mindesten brechbaren Stralen, (d. i. diejenigen, die bei ihrer vorherigen Verbindung mit dem Körper, am schwächsten von ihm angezogen wurden, deren Anziehung also zunächst aufgehoben seyn muß;) es sind die nemlichen, welche im Prismabilde außerhalb des Roths vorkommen. Auch besitzen sie die nemlichen Brechungsgrade, und dieselbe hohe Reflectirbarkeit. Wie nun die Temperatur steigt, verlassen den Körper zugleich Stralen von immer höherer Brechbarkeit. Zuerst erscheint er daher roth. Endlich aber, wenn auch sämmtliche sichtbare Stralen, nach der Folge ihrer Brechbarkeit, bis herauf zum Violett den Körper verlassen, bilden sie zusammen weißes ungefärbtes Licht, und der Körper glüht weiß. Auch entdeckt nunmehr das Prisma die Gegenwart aller farbigen Stralen in den Ausströmungen solcher völlig weiß glühenden Körper.

Ich hatte früher Versuche angestellt, nach welchen es mir schien, als seien die chemisch wirkenden Stralen des Lichts vollkommen von den leuchtenden verschieden. Ich ließ z. B. die unsichtbaren Stralen jenseits des Violetts in die rothen Stralen des Bildes eines zweiten Spectrums fallen. Die Oxydation, welche diese letztern Stralen am Hornsilber gewöhnlich zu bewirken pflegen, war nun nicht mehr sichtbar, im Gegentheile eine starke Reduction oder Schwärzung desselben, wie sie die unsichtbaren Stralen außerhalb des Violetts auch für sich hervorzubringen pflegen. Demohngeachtet hatte das Roth des zweiten Prismabildes nichts an seiner Intensität gelitten. Vorigen Winter aber habe ich gefunden, daß die unsichtbaren Stralen außerhalb des Violetts, die Oxydation, welche die rothen Stralen und die außerhalb des Roths befindlichen bewirken, doch nicht aufzuheben im Stande seyen, sondern, daß sich diese Oxydation sogleich vorfinde, als man, mit halbgeschwärztem Hornsilber arbeitend, dieses Hornsilber weiter nach innen untersucht. Unter der sehr schwarz gewordenen Oberfläche findet sich dann eine sehr dünne, aber fast gänzlich wieder ausgebleichte Schicht. Da nähmlich im Versuche Stralen von verschiedener Brechbarkeit auf das Hornsilber fielen, wurden die brechbareren, welche zugleich die reducirenden waren, gleich von den ersten äußern Theilen des Hornsilbers verschluckt, die minder brechbaren und oxydirenden aber, drangen tiefer ein, ehe sie absorbirt wurden.

Es ist eine alltägliche Erfahrung, daß das ungefärbte Licht der Sonne das Hornsilber schwärzt. Man hat hieraus geschlossen, das Sonnenlicht bewirke hier bloß Re-

duction. Allein auch hier ist Oxydation zugegen, nur findet sie sich jederzeit unter dem geschwärzten Theile, den man also nicht eher wahrnimt, als bis man das Innere des Hornsilberpräparats untersucht. Auch trägt diese innere Oxydation genau so viel aus, als die äußere Reduction, denn es ist leicht, Hornsilber so weit zu schwärzen, daß man nachher nicht die mindeste Zunahme in seiner Schwärze mehr bemerkt, wenn man nach jedem Versuche die ganze Masse desselben wieder unter einander reibt; und doch ist in jedem dieser Versuche die Oberfläche desselben schwärzer, (reducirter), die Schicht zunächst unter dieser Oberfläche aber, wieder weißer, (oxydirter), geworden.

Halbgeschwärztes Hornsilber, welches man lange Zeit dem Violett, oder den Stralen außerhalb des Violetts aussetzt, zeigt unter seiner Oberfläche nicht die mindeste Wiederoxydation.

Ich glaube, daß diese Versuche, besonders für die Wirkung des Lichts auf organische Körper, von Interesse seyn werden. Es scheint, daß das Sonnenlicht jedesmal, daß es feuchte Körper trifft, eine Wasserzersetzung bewirke, deren Hydrogen an dem Ort, wo die brechbareren Stralen, deren Oxygen aber da, wo die minder brechbaren Stralen absorbirt werden, auftritt. Jenes bewirkt Reduction, dieses Oxydation. Es sind genau die nähmlichen Wirkungen, die man erhält, wenn man die beiden Pole einer Voltaischen Säule in halbgeschwärztes Silberoxyd oder Hornsilber bringt. Auch hier erhöht der negative Pol die Schwärzung, der positive hingegen hebt sie völlig auf. Auf vollkommen trocknes

Horn-

Hornsilber scheint das Sonnenlicht gar keine Wirkung zu haben. Aber es fehlt hier auch an Wasser welches zersetzt, und durch dessen Hydrogen die Reduction, durch dessen Oxygen die Oxydation bewirkt werden könnte.

Das schwarze Product, welches sich an Hornsilber zeigt, welches lange dem Sonnenlicht, oder dem Violett des Prismabildes und den Stralen außer ihm, ausgesetzt gewesen war, halte ich übrigens nicht für bloßes reducirtes, sondern für hydrogenirtes Silber (hydrure d'argent). Ich habe diese neue Verbindung, die ich zuerst in Versuchen mit der Voltaischen Säule kennen lernte, in Gehlen's Neuem Allg. Journ. d. Chemie, B. III. S. 562 beschrieben. In jenen Versuchen entsteht diese Verbindung deshalb, weil das Licht auf das Hornsilber nur insofern wirkt, als es in Wasser auflösbar, und wirklich in ihm aufgelöst ist; denn in Substanz ist es ein Isolator. Diese Auflösbarkeit des Hornsilbers aber ist äußerst gering, und sehr wahrscheinlich ist die Menge des erzeugten Hydrogens im Verhältniß zu dem aufgelöseten Theile so groß, daß nur ein Theil davon erfordert wird, das Silber aus dieser Auflösung niederzuschlagen, während der andere sich sogleich mit ihm zu hydrogenirtem Silber verbinden kann. Dieses hydrogenirte Silber aber ist jederzeit schwarz oder schwärzlich.

S. 284 der gedachten Beiträge habe ich angeführt, daß Cantonscher sowohl als Bononischer Leuchtstein, auch in den unsichtbaren Stralen außerhalb des Violetts des Prismabildes leuchtend werde. Dieser Versuch sieht einem Zauber ähnlich, indem hier Fin-

sterniß. selbst Licht zu erzeugen scheint. Das Roth, und die Stralen außerhalb des Roths hingegen, löschen dieses Licht gewöhnlich sehr schnell wieder aus, oder schwächen es wenigstens in einem sehr beträchtlichen Grade. Das Letztere geschieht aber wenigstens. Die Wirkung ist nicht selten so schnell, daß es scheint, als gösse man Feuer mit Wasser aus.

Es scheint, daß diejenigen Recht gehabt haben, welche das Leuchten jener Steine für ein schwaches Verbrennen angesehen haben, und vielleicht wirken die reducirenden Stralen des Lichts auf sie nur vermöge einer schwachen Reduction, die sie auf ihrer Oberfläche hervorbringen, und welche nachmals nur eine um so höhere Oxydation verursacht. Schon M. von Großer hat 1777 gesehen, daß Diamanten bloß durch die violetten Stralen zum Phosphoresciren gebracht werden konnten, durch die rothen aber nie. (S. dessen Phosphorescentia adamantum novis experimentis illustrata. Viennae 8. p. 16—25). Ich habe mir bis jetzt noch keine Diamanten verschaffen können, welche durch das Licht phosphorescirend geworden wären. Aber es ist allerdings die Frage, ob nicht auch hier das Leuchten auf eine ähnliche Art bewirkt werde, wie bei jenen Steinen. —

Im electrischen System der Körper S. 262 u. f., habe ich eine Reihe Erfahrungen mitgetheilt, welche das merkwürdige Resultat geben, daß das Wasser auf jeder Stufe seiner Temperatur einen Trieb äußert, sich freiwillig zu decomponiren. Dieser Trieb steigt mit seiner Temperatur. Auch geht die Zerse-

zung wirklich vor sich, nur erscheint gewöhnlich weder das Hydrogen, noch das Oxygen als Gas. Diese freiwillige Zersetzung ist die vorzüglichste Ursache davon, daß das Wasser beständig zu verdampfen sucht Denn dieser Wasserdampf ist nicht bloßes neutrales Wasser, sondern in der That eine Verbindung von Wasser mit einem geringen Antheil Oxygen. Im Dampfe ist dieses Oxygen latent; schlägt er sich aber wieder zu tropfbarem Wasser nieder, so verläßt das Oxygen seine chemische Verbindung mit dem Wasser, und adhärirt ihm höchstens. Daher der beträgtliche Oxygengehalt alles Schnee- und Regenwassers, die Möglichkeit durch Dämpfe zu bleichen, u. s. w. Das Wasser, welches beim Verdampfen zurückbleibt, ist allemal hydrogenreicher, als anderes. Läßt man Wasser über Hornsilber an einem ganz dunkeln Orte verdampfen, so wird dieses Hornsilber eben so geschwärzt, als hätte es lange Zeit dem Lichte ausgesetzt gestanden. Eine Temperatur von 50° — 60° R. und 24 Stunden sind zu diesen Versuchen vollkommen hinlänglich, und das Hornsilber ist schwarz, wenn auch noch eine Menge Wasser über ihm zurückgeblieben ist. Trocknes Hornsilber wird im Gegentheile, bei dieser Wärme, bekanntlich selbst nach Wochen und Monaten nicht im mindesten verändert.

Auch wenn Wasser gefriert, hat diese freiwillige Decomposition seiner Statt. Auch ist es längst bekannt, daß es während dem Gefrieren in einem höheren Grade verdampft, als der bloße Wärmegrad es mit sich brächte. Das Eis ist merklich hydrogenreicher, als das Wasser. Ich habe reines Eis über einer geringen Menge Hornsil-

der im Finstern aufthauen lassen, während ich es mit ihm zusammenrieb, und das Hornsilber merklich dunkler wieder bekommen. Das Oxygen, welches beim Gefrieren das Wasser verläßt, entweicht entweder mit einem andern Antheile Wasser als Dampf, oder oxydirt Körper, welche ihm dargeboten werden und einer Oxydation fähig sind. Auf diese Weise habe ich gesehen, daß Mischungen aus zwei Theilen Wasser und einem Theile reiner Salzsäure, die bei einer Kälte von — 17° R. gefroren, Blattgold angriffen. Hier war etwas oxydirte Salzsäure entstanden, und salzsaures Zinn trübte nachmals die ungefrorene Flüssigkeit wirklich. Ich habe ferner mit diesem Oxygen braunes Eisenoxyd in rothes, und weißes blausaures Eisen in blaues, umgeändert, während ich Wasser mit diesen Substanzen in Berührung frieren ließ. Auch ist bekannt, welche Vortheile die Bleicher aus den Frösten ziehen, die ihre Waaren befallen.

Von welcher wesentlichen Hülfe dem Wasser ein geringer Ueberschuß von Hydrogen zu seinem Gefrieren seyn müsse, lehrt auch noch die von mir vor mehreren Jahren gemachte Erfahrung, daß Wasser am negativen Pole der Voltaischen Säule weit früher gefriert, als am positiven; ja am positiven Pole gefriert es sogar später, als ohne allen Conflict mit der Säule. Eben so gefriert auch reines Wasser, was lange Zeit gekocht hat, früher, als ungekochtes; welches von neuem für den Hydrogengehalt spricht, den es oben schon durch seine reducirende Wirkung auf das Hornsilber anzeigte.

Alle diese Wirkungen nun, sind bloß dem Phänomene nach in mehrern Fällen beträgtlich, die wahren Quantitä-

ten von Oxygen und Hydrogen aber, welche hier dargestellt werden, sind gewiß viel zu klein, als daß sie so bald auf die Wage kommen könnten. Auch erfordern die erwähnten Versuche einen geübten Experimentator, und überall vergleichende Versuche, um manches aus Unterschieden zu ersehen, die vielleicht verwechselt würden, wenn man sie bloß erinnerungsweise vor sich hätte. Nichts destoweniger aber glaube ich, daß das gemeinschaftliche Resultat jener Versuche von bedeutender Wichtigkeit für die Chemie sey. Sie lehren uns, warum eine Menge Oxydationen sich des Wassers und seiner Zersetzung als ihres Mittlers bedienen, denn es kommt ihnen mit dieser gleichsam von selbst entgegen. Sie geben uns Aufschluß über den Einfluß der Wärme auf alle Oxydationen, die durch Wasser vermittelt sind, denn die Wärme erhöht die Decomponibilität des Wassers. Ja beinahe scheint es, als haben das Licht und die Electricität, in ihren chemischen Wirkungen auf nassem Wege kein anderes Geschäft, als diese Decomposition, deren sich das Wasser beständig bestrebt, nur zu leiten (diriger) und ihr gleichsam unter die Arme zu greifen. Wenigstens wünsche ich, daß die Chemie eine Entdeckung nicht verschmähen möge, die zwar in den Minimis von Action gemacht ist, leicht aber bis in die Maxima von letzterer gültig seyn könnte. Als Volta bloß die Electricitäten einzelner Plattenpaare darstellen konnte, glaubte niemand außer ihm, daß von diesen geringen Electricitäten eine so mächtige Wirkung abhängen könne. Jetzt, nachdem er die Säule erfunden hat, wollen wir es noch erleben, daß wir, eben mit diesen Minimis, noch die Kraft des Blitzes beschämen. —

8.

Versuche über den Zitterrochen.

Von A. v. Humboldt und Gay-Lussac.

(Aus einem Briefe des erstern an Berthollet, datirt Rom 15. Fruct. 13).

Uebersetzt [1]) von A. F. Gehlen.

Die Erscheinungen, welche die electrischen Fische darbieten, verdienen, seitdem mehrere Physiker ihre Erklärung in der schönen Theorie, womit Volta die Wissenschaft bereichert hat, zu finden geglaubt haben, neue Untersuchungen. Sie fühlen leicht, mein hochachtungswürdiger Freund, wie ungeduldig wir seyn mußten, uns Zitterrochen zu verschaffen, und Sie wundern sich vielleicht, daß ich so spät mit Ihnen davon spreche. In Genua fanden wir welche, aber in einem Augenblick, da wir unsere Instrumente nicht bei uns hatten. In Civita-Vecchia suchten wir sie vergebens. Während unseres Aufenthalts in Neapel endlich erhielten wir sie sehr häufig, recht groß and lebhaft. Ich

1) Aus den Annales de Chimie Nro. 166. Vendem. 14. T. 56. P. 15 — 23. Vergleiche die vorläufige Nachricht Bd. 5. S. 495 d. J.

lege Ihnen in diesem Briefe die Reihe von Versuchen vor, die wir, Herr Gay-Lussac und ich, über die Wirkung des Zitterrochen (Raja torpedo Linn.) anstellten, und denen Herr von Buch, ein in allen Zweigen der physikalischen Wissenschaften sehr bewanderter deutscher Mineraloge, beiwohnte; ich werde bloß Thatsachen aufstellen, ohne theoretische Ideen einzumischen. Unsere Versuche waren vorzüglich auf die Bedingungen gerichtet, unter welchen der Zitterrochen nicht fähig ist, dem Menschen jene Erschütterung, die man mit dem Namen einer electrischen belegt, wiewol die Empfindung von derjenigen, so eine entladete Leydener Flasche bewirkt, sehr abweicht, beizubringen. Da wir kein anderes Werk vor uns haben, als das, worin Aldini die schönen Untersuchungen Geoffroy's mit denen Spallanzani's und Galvani's verbunden hat, [2]) so sind wir nicht im Stande, unsere Arbeit mit der vielleicht von anderen Physikern vor uns zu Stande gebrachten zu vergleichen.

1. Obwol der Zitterroche in seiner Stärke nicht mit dem Zitteraal (gymnotus electricus) zu vergleichen ist, so ist er doch im Stande, schmerzhafte Empfindungen zu erregen. Eine an electrische Erschütterungen sonst sehr gewöhnte Person hält doch kaum den Schlag eines Zitterrochen von 4 Decimeter Länge aus, wenn er in seiner ganzen Kraft ist. Er giebt seinen Schlag unter dem Wasser, und erst, wenn er schwächer wird, verhindert dieses Flüssige seine Wirkung. Herr Gay-Lussac bemerkte, daß

2) Mémoires sur la torpille, in dem Essai sur le Galvanisme, T. II. P. 61.

man in diesem Fall die Erschütterung erst zu empfinden anfängt, wenn man den Fisch über die Oberfläche des Wassers hebt. Es ist mit ihm, wie mit Fröschen, womit man galvanische Versuche anstellt: die Bedingungen, unter welchen Zusammenziehung erfolgt, sind verschieden, nach dem Grade der Reizbarkeit der Organe.

2. Ich habe im mittäglichen America bemerkt, daß der Zitteraal die fürchterlichsten Commotionen erregt, ohne irgend eine äußerliche Bewegung mit den Augen, dem Kopfe oder den Flossen zu machen. Er macht deren so wenig, wie ein Mensch, der von Einer Vorstellung, von Einer Empfindung zu einer andern übergeht. Anders ist es bei dem Zitterrochen: wir bemerkten, daß er, jedes Mahl, wenn er seinen Schlag giebt, convulsivisch die Brustflossen bewege; der Schlag wird stärker oder schwächer empfunden, je nachdem die Berührung auf einer größern oder kleinern Fläche Statt findet.

3. Man kann die Organe eines Zitterrochen oder eines Zitteraals nicht nach Willkühr entladen, wie man es bei einer Leydener Flasche oder einer Säule thut. Man empfindet nicht immer eine Erschütterung, wenn man einen electrischen Fisch berührt; man muß ihn reitzen, damit er einen Schlag gebe. Dieser hängt ganz von der Willkühr des Thieres ab, das vielleicht seine electrischen Organe nicht beständig geladen hat; es ladet sie aber mit bewundernswürdiger Geschwindigkeit wieder, denn es ist fähig eine lange Folge von Erschütterungen zu geben.

4. Man empfindet den Schlag (im Fall der Fisch bereit war, ihn zu geben), wenn man mit einem einzigen

Finger eine einzige Fläche der electrischen Organe berührt, oder, indem man beide Hände an beide Flächen, die obere und untere, auf ein Mahl legt. Auch ist es in beiden Fällen gleichgültig, ob derjenige, der seinen Finger oder seine beide Hände in Berührung bringt, isolirt ist oder nicht.

5. Berührt eine isolirte Person den Zitterrochen mit einem einzigen Finger, so muß die Berührung durchaus unmittelbar seyn. Es wird gar keine Commotion gefühlt, wenn ein leitender Körper, ein Metall zum Beispiel, sich zwischen dem Finger und dem Organ des Fisches befindet. Daher berührt man ihn vermittelst eines Schlüssels, oder jedes andern metallischen Instruments, ungestraft.

6. Nachdem Herr Gay-Lussac diese wichtige Bedingung bemerkt hatte, legten wir den Zitterrochen auf eine Metallplatte, mit welcher die untere Fläche der Organe in Berührung war. Die Hand, welche diese Platte hält, empfindet nie eine Erschütterung, wenn eine andere isolirte Person das Thier reitzt und die convulsivische Bewegung seiner Brustflossen die stärksten Entladungen seines electrischen Fluidum anzeigt.

7. Hält hingegen Jemand die Platte, auf welcher der Roche liegt, in der linken Hand, wie im vorigen Versuch (6) und berührt dann die obere Fläche des electrischen Organs mit der rechten, so empfindet er eine starke Erschütterung in beiden Armen zugleich.

8. Der Erfolg bleibt derselbe, wenn der Fisch zwischen zwei Metallplatten, deren Ränder sich nicht berühren, gelegt worden und man diese Platten mit beiden Händen zugleich anfaßt.

9. In beiden Armen läßt sich dagegen gar keine Commotion empfinden, wenn in dem vorigen Falle (8) irgend eine unmittelbare Gemeinschaft zwischen den Rändern der beiden Metallplatten Statt findet. Die Kette ist dann zwischen den beiden Flächen des Organs durch die Platten geschlossen und die abermahlige Communication, die man durch Berührung der Platten mit beiden Händen bewerkstelligt, ist ohne Erfolg.

10. Auch das empfindlichste Electrometer giebt gar keine electrische Spannung in den Organen des Zitterrochens an; es wird davon auf keine Art afficirt, wie man es auch anbringen mag, indem man entweder es den Organen nähert, oder den Fisch isolirt, ihn mit einer Metallplatte bedeckt und diese Platte durch einen Leitungsdraht mit Volta's Condensator in Verbindung setzt. Nichts zeigt hier, wie bei dem Zitteraal, an, daß das Thier die electrische Spannung der es umgebenden Körper modificire.

11. Da die electrischen Fische, in gesundem Zustande, mit gleicher Stärke unter Wasser, wie in der Luft wirken, so prüften wir die Leitungsfähigkeit dieses Flüssigen. Als mehrere Personen die Kette zwischen der Oberfläche und Unterfläche der Organe des Zitterrochen schlossen, empfanden sie einen Schlag erst, wie sie sich die Hände naß machten. Ein Wassertropfen unterbricht nicht die Wirkung, wenn zwei Personen, die den Zitterrochen mit ihrer rechten Hand halten, anstatt sich die linke zu geben, jede eine Metallspitze in einen, auf isolirender Unterlage ruhenden, Wassertropfen tauchen.

12. Setzt man in diesem Falle an die Stelle des Wassertropfens die Flamme, so ist die Communication unterbrochen, und wird nicht eher wieder hergestellt, als bis

die Metallspitzen im Innern der Flamme sich unmittelbar berühren.

13. Noch ist zu bemerken, daß unter Wasser, wie in der Luft nicht anders als auf unmittelbare Berührung des Körpers der electrischen Fische eine Commotion empfunden wird; auch nicht durch die dünnste Wasserschicht hindurch geben sie ihre Schläge. Dies ist um so merkwürdiger, da in den galvanischen Versuchen, wo der Frosch in Wasser getaucht ist, es bekanntlich hinreichend ist, die silberne Pincette den Muskeln zu nähern und Zusammenziehung erfolgt, wenn die Zwischenschichte von Wasser ein bis zwei Millimeter dick ist.

Dies sind, mein hochachtungswürdiger Freund, die vorzüglichsten Beobachtungen, die wir über den Zitterrochen angestellt haben. Die Versuche in 4. und 10. beweisen, daß die electrischen Organe dieser Thiere gar keine Spannung, keine überschüssige Ladung anzeigen. Man sollte vielmehr geneigt seyn, ihre Wirkung mit der einer Vereinigung von kleinen Leydener Flaschen, als mit einer Voltaischen Säule, zu vergleichen. Ohne Kette läßt sich gar keine Commotion erhalten, und wenn ich vom Zitteraal durch sehr trockne Stricke hindurch Schläge erhalten habe, so glaube ich, daß in dem Fall, wo dies mächtige Thier mir starke Erschütterungen, ohne eine vorhandene Kette, zu geben schien, letztere, wegen Unvollkommenheit meiner Isolirung, in der That doch da war. Wenn der Zitterroche durch Pole wirkt, durch ein electrisches Gleichgewicht, welches sich wieder herzustellen strebt, so scheinen die Versuche unter 5 uhd 6 zu beweisen, daß diese Pole neben einander, auf einer und derselben Fläche des Organs, vor-

handen sind. Man erhält einen Schlag, indem man nur eine einzige Fläche mit seinem Finger berührt. Eine zwischen der Hand und dem Organ befindliche Platte (6) stellt selbst das Gleichgewicht wieder her, und die Hand, welche jene Platte hält, empfindet nichts, weil sie außer dem Strome ist. Nimt man aber eine Anzahl entgegengesetzter Pole auf jeder Fläche des Organs an: warum stellt sich das Gleichgewicht durch die Arme wieder her, wenn man jene Flächen mit zwei Metallplatten, deren Ränder sich nicht berühren, bedeckt und die Hände auf diese Platten legt? Warum, kann man fragen, sucht die positive Electricität der untern Fläche, in dem Augenblick der Explosion nicht die negative des benachbarten Pols, und warum findet sie sie nur auf der obern Fläche des electrischen Organs? Diese Schwierigkeiten sind vielleicht nicht unübersteiglich, aber es werden noch viele Untersuchungen zu der Theorie dieser Lebensverrichtungen erfordert. Geoffroy hat bewiesen, daß die Rochen, welche keine Anzeigen von Electricität geben, Organe besitzen, die denen des Zitterrochens sehr ähnlich sind. Die geringste Verletzung des Gehirns hindert die Wirkung dieses electrischen Fisches. Die Nerven spielen in diesen Erscheinungen ohne Zweifel die größte Rolle, und der Physiolog, der die Lebensverrichtungen in ihrer Gesammtheit umfaßt, würde sich mit Grund gegen den Physiker auflehnen, der alles aus der Berührung der eiweißgallertigen Pulpe und der aponeurotischen Blättchen, welche die Natur in den Organen des Zitterrochens verbunden hat, zu erklären glauben könnte.

9. Abhandlungen über geognostisch-chemische Gegenstände.

I. Versuch über die Verwitterung der Gebirgsmassen.

Von Allnau d. ältern.

Uebersetzt [1]) von A. F. Gehlen.

Die Erde bietet uns unzweideutige Spuren von den Veränderungen dar, die mit jedem Tage ihre Rinde erleidet; ihre Bestandtheile werden getrennt und zersetzt durch Umstände, die eben so langsam wirken als sie große Erfolge hervorbringen, und die bisher unserer Wahrnehmung entgingen. Aber die unaufhörlich thätige und arbeitsame Natur überliefert ihre Elemente, ihre ursprünglichen Materialien, die eben so unzerstörbar sind wie sie selbst, den Gesetzen der Verwandtschaft, die unter ihnen herrschen: sie ver-

1) Essai sur la décomposition des roches. Journ. de Physique T. LVI. P. 436.

einigen sich darauf, um die vorigen Substanzen wieder hervorzubringen, sie zu modificiren, und oft neue zu bilden.

Welche Veränderungen sind schon auf der Oberfläche der Erdkugel durch die Wirkungen dieser Zersetzung erfolgt! Es sind nicht mehr nackte und dürre Felsen, die durch ihre Härte vor den zerstörenden Wirkungen der Zeit sicher zu seyn schienen: hier haben sie ihre Festigkeit und Rauhheit verloren, ihre Gipfel wurden abgestumpft und gerundet, sie bedekten sich mit Producten der Vegetation, Kräuter und Sträucher verdrängten die niederern Moose und Flechten: dort würden sie dergestalt zerstört, daß ihre Trümmer Thäler ausfüllten: an andern Orten endlich wurden sie ganz in Thon umgewandelt, ohne ihren Geburtsort zu verlassen.

Alle Urgebirgsarten, auch selbst die vulkanischen Producte, sind also der Zersetzung fähig; und sie ist so allgemein, daß kein Mineralog ist, der sie nicht beobachtet hätte. Aber unter den in großen Massen vorkommenden Substanzen, woran man sie mit größerm Interesse wahrnehmen und wo man gewissermaßen die Natur bei den unmerklichen Uebergängen überraschen kann, die sie den Feldspath erleiden läßt, sind es vorzüglich die Steinbrüche in Kaolin und Petuntse, die im Canton St. Yriex-Laperche im Departement Haute-Vienne zur Verfertigung des Porcellains gebaut werden.

Ueberall wo das Wasser und die luftförmigen Flüssigkeiten ihre Wirksamkeit ausüben, zersetzt sich die Petuntse [2])

2) Petuntse nenne ich die Gebirgsarten, so Feldspath zur Grundmasse haben, die zur Verfertigung des Porcellains dienen und Kaolin das, was aus ihrer Substanz nachher geworden ist. A.

sie verliert ihre Festigkeit, ihren Glanz, läßt sich zwischen den Fingern zerbröckeln, geht unmerklich in den erdigen Zustand über und verwandelt sich endlich in einen fetten und bildsamen Thon, der zur Porcellainmasse geschickt ist.

Bisweilen zeigt selbst ein einziges Stück alle Abstuffungen: in der Mitte ist noch ein blättriger verglasbarer Feldspath; auf der Oberfläche eine rauhe Erde, die beim Brennen bloß etwas Härte annimt. Da der Quarz der Zersetzung widersteht, so trifft man ihn nicht selten mit dem Schriftzügen-ähnlichen Ansehn, wo er mit dem Feldspath verwachsen gewesen ist; [3]) und endlich, so habe ich zum Beweise oder zum Zeugen der secundären Formation des Kaolin, einige Krystalle dieser Substanz gefunden, die noch die dem Feldspath zukommenden Formen behalten hatten.

Nicht alle Urgebirgsarten sind gleich sehr der Zersetzung fähig, da ihre Bestandtheile selbst es nicht sind; vorzüglich drei Ursachen wirken zusammen, sie mehr oder weniger schnell und vollständig zu machen:

1. Die Natur dieser Bestandtheile, ihre Anzahl, ihr Verhältniß.
2. Ihr Aggregatzustand, und die Textur der Gebirgsarten, die daraus gebildet sind.
3. Das lokale geognostische Vorkommen dieser Gebirgsarten.

3) Der Verf. hat hier vermuthlich den Schriftgranit im Sinne, den der Quarz hier mit dem Feldspath, vor der Zerstörung des letzteren, gebildet haben mag.

Im Allgemeinen muß wirklich, je mehr Bestandtheile eine Gebirgsart enthält, desto weniger Zusammenhang zwischen ihnen Statt finden; je größer das Verhältniß der zersetzbaren Bestandtheile ist, desto leichter muß die Gebirgsart selbst aufgelöst werden; je dichter sie, je enger ihr Gefüge ist, desto weniger werden die Wirkungsmittel der Natur dagegen ausrichten. Endlich so wird sie, wenn sie sich an einer feuchten Stelle des Bodens befindet, wenn ihre Schichten so gelagert sind, daß das Regenwasser leicht durchdringt, nothwendig schneller zerstört werden, als wenn sie gegen seine Wirkung geschützt wäre.

Die Trennung der Bestandtheile einer Gebirgsart schließt noch nicht nothwendig ihre Zersetzung in sich, sondern ist davon wesentlich verschieden. Im erstern Fall wirkt die Natur bloß mechanisch: das Ungemach der Jahrszeiten, die Verdichtung und Ausdehnung der Theile nach der Temperatur der Atmosphäre, Ueberfluß von Wasser sind, mit Hülfe der Zeit, zureichend, die Oberfläche der Felsenmassen anzugreifen, und ihre Bestandtheile zu trennen; anders aber ist es bei der Zersetzung mehrerer Substanzen und besonders des Feldspaths: hier wirkt die Natur chemisch und ihre Mittel müssen zusammengesetzter seyn.

Die einfachen Erden, die Metalloxyde, das Kali, sind die Basis der Substanzen, woraus die Gebirgsarten bestehen: einige enthalten nur Erden, in andern gesellet sich dazu das Kali, und in den meisten endlich findet man Metalloxyde.

Je mehr eine Substanz sich dem einfachen Zustande nähert, desto weniger vermögen die Wirkungsmittel der Natur

tur

tur darauf: von der Art ist der Quarz, der fast ganz aus Kieselerde besteht.

Je mehr Bestandtheile hingegen eine Substanz hat, desto mehr Mittel besitzt die Natur zu ihrer Zersetzung; denn wenn unter den Agentien ein einziges ist, so mehr Verwandtschaft zu einem dieser Bestandtheile hat, als letzterer zu den übrigen, so erfolgt nothwendig Zersetzung.

Man kann die mineralischen Substanzen, die der Zersetzung fähig sind, durch ihre Eigenschaft unterscheiden, sich bei einem heftigen Feuer zu verglasen. Diese Eigenschaft zeigt bei ihnen in der That eine zusammengesetztere Beschaffenheit an, als diejenigen haben, die der Wirkung desselben widerstehen, weil die durch den Wärmestoff getrennten Moleculen sich auf verschiedene Weise durchdringen, sich unter neuen Modifikationen verbinden und nach dem Erkalten ein Glas geben, das weiter keine der physischen Eigenschaften besitzt, welche die Substanz vorher hatte. Sehr merkwürdig in dieser Hinsicht ist, daß die Gebirgsart ihr verglasendes Princip verliert, in dem Maße, als sie zersetzt wird; so daß der reine Feldspath, der zu einem weißen Email schmilzt, als Kaolin höchst strengflüssig wird und die Porosität dieses letztern ist ein neuer Beweis davon.

Ursachen der Zersetzung der Gebirgsarten, vorzüglich der aus Feldspath bestehenden.

Alle Naturforscher haben die Zersetzung der Gebirgsarten beobachtet; aber Büffon allein hat die Ursache davon aufgesucht. Er hat sich indessen sehr getäuscht, wenn er sagte daß alle jene glasartige Fossilien der Urzeit gleich zersetzbar wären, und daß der Kaolin von Limousin ein

Ueberbleibsel von zerstörtem Quarz sei. Die Unschmelzbarkeit des Kaolin giebt ihm in der That einige Aehnlichkeit mit letzterm, wovon man noch Fragmente findet, die, nach jenem Naturforscher, die Zeit noch nicht hatte zertheilen können; aber meine Beobachtungen widerlegen Büffon's Meinung gänzlich, und er würde in diesen Irrthum nicht gefallen seyn, wenn er den Kaolin in seiner natürlichen Lagerstätte gesehen hätte.

Ich bemerkte, daß der Feldspath bei seiner Zersetzung die Verglasbarkeit verlöre; nichts destoweniger findet man bei der Analyse dieselben Erden in der Petuntse wie im Kaolin, und ihr Verhältniß ist nur sehr wenig verschieden. Woher könnte also die Verglasbarkeit der einen und die Unschmelzbarkeit der andern kommen? dieser Umstand beweiset mir auf eine unzweideutige Art, daß die Stücke, womit Herr Vauquelin im Jahr 7. seine Versuche anstellte, durch den Uebersender schlecht ausgewählt waren; [4]) denn

1. hat mich die Erfahrung vollkommen überzeugt, daß die, in verschiedenem Verhältniß verbundene, Kieselerde und Thonerde auch im heftigsten Feuer des Porcellainofens sich gegenseitig nicht zum Fluß bringen.

2. Die in dem Verhältniß der beiden Erden, die den Kaolin und den Feldspath bilden, ausgemittelten Abweichungen sind nicht hinreichend, um die Verglasbarkeit des einen und die Unschmelzbarkeit des andern zu veranlassen, denn diese Abweichungen können sich selbst in einigen Kao-

4) Ich habe, außer der Analyse des grünen sibirischen Feldspaths, worin er Kali wirklich auffand, keine andere von Vauquelin auffinden können. Ob die erwähnte vielleicht nicht ins Publikum gekommen ist? G.

linarten finden. Bloß die darin enthaltene Kalkerde könnte die Schmelzung bewirken; allein ein Unterschied von 3 Procent ist nicht beträglich genug; er müßte wenigstens 10 bis 15 Procent betragen.

3. Nähme man auch selbst diese Verschiedenheit im Kalkgehalt als den Grund jener abweichenden Beschaffenheit an, so würde ich fragen, woher die Abweichung in Hinsicht des Kalks bei diesen beiden Substanzen käme; dieser müßte sich in dem Kaolin in Thonerde verwandelt haben, die man darin ungefähr um eben so viel vermehrt findet: eine Voraussetzung, die mit unsern chemischen Kenntnissen gar nicht vereinbar ist.

4. Der Feldspath ist nicht bloß durch das Wasser zersetzbar: die Hitze trocknet ihn aus, entzieht ihm sein verglasendes Princip. Aber keine Erfahrung hat bis jetzt gezeigt, daß die Erden verflüchtigt werden könnten.

5. Der Kaolin ist unschmelzbar; aber ein Zusatz von Kali giebt ihm sein verglasendes Princip wieder.

Schluß.

Da ein Zusatz von Kali hinreicht, um dem Kaolin die verglasbare Beschaffenheit des Feldspaths wiederzugeben: ist es da nicht wahrscheinlich, daß das verglasende Princip in diesem selbst irgend ein Alkali ist? Vielleicht das Kali selbst? Seine Auflöslichkeit, seine ausnehmende Verwandtschaft zum Wasser und zur Kohlensäure, die es so oft im Schooß der Erde begleiten, das blättrige Gefüge des Feldspaths, welches das Wasser eindringen läßt, so daß es seine Moleculen trennen und sie zerlegen kann, lassen es muthmaßen. Bereits hat die Analyse die Gegenwart des Kali in mehreren Feldspathen dargethan, und ich

denke, daß man es einst in allen Abänderungen desselben finden werde. Die am besten krystallisirten Feldspathe sind auch die schmelzbarsten: sie müssen demnach ein größere Menge davon enthalten; vielleicht war es zu ihrer Krystallisation wesentlich nöthig, so wie es zur Krystallisation des Alauns erfordert wird.

Ich habe angemerkt, daß eine große Anzahl vulkanischer Producte sich nach Art des Feldspaths zersetzen und eben diese enthalten Kali.

Was andere Substanzen betrifft, worin die chemische Analyse nur noch Erden und Metalloxyde gefunden hat, und die sich auch in sehr großen Massen zersetzt haben, so ist es wahrscheinlich, daß sie ihren Zustand nur durch eine größere Oxydation änderten, nach ihrer Beschaffenheit und den Umständen, welche dieselbe bestimmen können: dahin gehören ohne Zweifel die Granaten, der Glimmer, der Speckstein, der Schörl rc.

Wenn meine Meinung über die Umänderung des Feldspaths in Kaolin noch ohne bindigen Beweis dasteht, so ist es doch eben so wahr, daß die wichtigen Entdeckungen Klaproth's und Vauquelin's über die Gegenwart des Kali in mineralischen Substanzen für sie sprechen, und sie zuverläßig machen, bis die vergleichende Analyse dieser beiden Substanzen neue Aufschlüsse über einen so interessanten Gegenstand gegeben haben wird.

II.

Mascagni's erste Abhandlung über die Boraxsäure und die verschiedenen boraxsauren Salze, die man in den Lagoni von Volterrano und in der Nachbarschaft von Siena findet, im Auszuge

von Giobert.

Uebersetzt [1]) von A. F. Gehlen.

Herr Mascagni hat bereits in einer besondern, 1779 bekannt gemachten, Abhandlung die concrete Boraxsäure kennen gelehrt, die sich in den Lagoni von Volterrano und in der Nachbarschaft von Siena findet.

Seitdem beschäftigte er sich mit ausgedehntern und genauern Untersuchungen, die ihn zu neuen Entdeckungen leiteten. Die Geschichte dieser Untersuchungen und die Darlegung dieser Entdeckungen sollen der Gegenstand verschiedener Abhandlungen seyn, wovon diese die erste ist. Der

1) Aus der Bibliothèque Italienne, ou tableau des progrès des sciences et des arts en Italie, par le citoyens Julio, Giobert, Vassalli-Eandi et Rossi, Professeurs de Physiologie, Chimie, Physique et Chirurgie aux Ecoles speciales de Turin. Vol. I. Turin de l'Imprimerie nationale. An XI. P. 134 — 141 und Vol. II. P. 69 — 77.

Verf. schickt ihr eine geschichtliche Notiz voran, über die Gewinnung des Boraxes, und den Handel damit in Indien; ferner eine Uebersicht der Versuche, die man in Europa über die künstliche Bereitung dieses Salzes und über die natürliche Boraxsäure angestellt hat; weiter eine Nachricht von den verschiedenen Zuständen und den verschiedenen Verbindungen, worin man bisher die Boraxsäure n Europa gefunden hat; endlich giebt er den Gebrauch an, den man vom Borax in den Künsten macht. Dies macht eine Art von Einleitung zu seiner Abhandlung aus, welche selbst in vier Abschnitte getheilt ist.

Der erste soll die Lagoni kennen lehren; in dem zweiten giebt er die Analyse verschiedener Quellen, die alle mehr oder weniger Boraxsäure führen; der dritte handelt von verschiedenen Concretionen, welche Boraxsäure enthalten, und von derjenigen, die man aus den Steinen, der Erde, dem Schlamm ꝛc. ziehen könnte; in dem vierten endlich setzt er das Verfahren aus einander, die Säure auszuziehen, Borax damit zu bereiten und ihn für den Handel zu raffiniren. Wir wollen sie nach einander durchgehen.

Erster Abschnitt.

Allgemeiner Begriff von den Lagoni von Volterrano und der Gegend um Siena.

Das Wort Lagoni hat Auswärtige zu dem Glauben veranlaßt, daß es große Seen seyn, worin man, in Toscana, die Boraxsäure findet. Dies ist ein Irrthum.

Die Höhlung des Lagone Cerchiago, welcher der größte unter denen von Monte-Rotondo ist, hat noch nicht eine Länge von 10 Toisen auf eine Breite von 7.

Man giebt, in Toscana, den Namen Lagoni: in Thälern oder am Abhange eines Hügels gelegenen Erdflächen mit Höhlungen, die mit Wasser angefüllt sind.

Aus diesen Wässern sieht man weiße Dämpfe sich erheben, die in der Nachbarschaft einen sehr merklichen schwefeligen Geruch verbreiten. Man bemerkt darin verschiedene heiße Quellen, die oft durch zahlreiche Gasblasen in Bewegung gesetzt werden, die aus dem Boden sprudeln, auf der Oberfläche zerplatzen und so eine Art von Sieden bewirken. Diejenigen Lagoni, die bloß Dämpfe ausströmen, nennt man bisweilen auch Fumachi und die, welche zu sieden scheinen Bulicami.

Die Gebirgsformationen, in welchen die Lagoni vorkommen, sind secundär, aus Schichten von verschiedenen Gebirgsarten, besonders von Sandstein, bestehend und mit bituminösen Substanzen gemengt. Man findet in ihnen keine Spur eines erloschenen Vulkans.

Die Fossilien, die man in der Nachbarschaft der Lagoni findet, sind von verschiedenen Gattungen: unter den kieseligen bemerkt man Hornstein von verschiedener Farbe, ferner Kalkspath und blättrigen Schiefer, der bei seiner Verwitterung sich sehr stark erhitzt.

In diesen Fossilien, und besonders im Sandstein, bemerkt man Schwefelkies, wovon man große Massen in den Klüften des Gebirges antrifft und deren manche heiß und im Zustande der Verwitterung sind.

Der Boden um die Lagoni bedeckt sich, nach langer Trockenheit, mit salzigen Efflorescenzen, die theils weißlich, theils grün, gelb u. s. w. sind. Diese bestehen aus Bo-

raxsäure, mit andern salzigen Substanzen vermengt, worunter bisweilen auch boraxsaure Salze sich befinden, besonders boraxsaures Ammonium. Oft trifft man darin auch schwefelsaures Ammonium, bisweilen die schwefelsauren Verbindungen von Eisen, Thonerde, Kalkerde und selbst Talkerde. Diese Efflorescenzen bilden sich durch die Verdunstung des Wassers von der Erde oder von Steinen, die davon durchdrungen, feucht, heiß und in Verwitterung begriffen sind.

Der Boden der Lagoni ist beständig feucht; die Temperatur desselben, die stets höher ist als die der Atmosphäre, steigt in einigen bis zur Siedhitze des Wassers. Diese Wärme wird ihm durch Dämpfe und Gasarten mitgetheilt, die mit einem Zischen, welches sich selbst in einer Entfernung von 2 bis 3 Lieues hören läßt, heraustreten. Der Geruch dieser Dämpfe ist theils schwefelig, theils erdharzig. Wenn man sich nicht sehr nahe am Lagone befindet, so wird das Athemholen von jenen Dämpfen nicht belästigt; da aber, wo man sich den Oeffnungen nähern kann, aus welchen sie heraustreten, wird man davon auf dieselbe Weise angegriffen, wie von mephitischen Gasarten.

Diese hier sich entwickelnde Gasarten bestehen in Schwefelwasserstoffgas und kohlensaurem Gas. Hr. Mascagni bemerkte, als er eine Quantität von diesem Gas gesammelt hatte und sie vom Wasser absorbiren ließ, daß ein Theil davon nicht eingesogen wurde, indessen doch entzündlich war. Dieses wirkt auf verschiedene Körper wie Schwefelwasserstoffgas; der Verf. glaubt, es sey ein Gemenge aus reinem Wasserstoffgas und geschwefeltem.

Ich mögte lieber glauben, daß es ebenfalls Schwefelwasserstoffgas ist, welches aber zu wenig Schwefel enthält, um mit Wasser mischbar zu seyn. Die Entdeckung eines ähnlichen Phosphorwasserstoffgas, die kürzlich von Davy und Accum gemacht wurde, bestärkt mich in dieser Vermuthung.

Die schwefeligen Dämpfe, die sich aus den Lagoni erheben, setzen, bei ihrem Durchgange durch die Erde, darin Schwefel ab und bilden Schwefelverbindungen. Da diese Dämpfe auch salzige Substanzen enthalten, so werden auch diese abgesetzt: sie bestehen vorzüglich in schwefeligsaurem Ammonium, Boraxsäure und boraxsaurem Ammonium. Eben aus diesen Dämpfen beladet sich auch das Wasser, durch welches sie treten, mit den erwähnten salzigen Substanzen und Gasarten. Der Verfasser findet in diesen Substanzen und in ihrer Einwirkung auf die Fossilien der Lagoni die Quelle der verschiedenen salzigen und Schwefel-Verbindungen, die man in diesen Wässern und ihrem Schlamme findet.

Herr Mascagni hat sorgfältig die Wirkung dieser schwefeligen und salzigen Dämpfe auf verschiedene Fossilien untersucht. Die Beobachtungen, die er über die Wirkung derselben vorzüglich auf Quarz-ähnliche Fossilien gemacht hat, scheinen uns interessant zu seyn.

„Wenn diese Dämpfe, spricht er, quarzige Fossilien antreffen, so durchdringen sie sie nach und nach; ihre Durchsichtigkeit vermindert sich allmählig, und geht zuletzt, bei fortwährender Wirkung jener Dämpfe, ganz verloren; ihre Farbe verändert sich und sie werden weiß. Wenn sie so

undurchsichtig geworden sind, so ist ihr spec. Gewicht grösser als es vorher war, und sie bilden dann den Alaunstein, der indessen in diesem Zustande nicht die mindeste Spur von Alaun enthält. Man röstet sie hierauf, nach ihrer Beschaffenheit längere oder kürzere Zeit, wobei sich ein schwefeliger Geruch entwickelt. Man setzt sie darauf, in Haufen, der Luft aus, und befeuchtet sie mehrmahls den Tag über. Sie bekommen dann nach und nach Risse, verwandeln sich in Brei und beschlagen mit auswitterndem Alaun. Auf diese Weise entwickelt sich letzterer und wird sodann durch das gewöhnliche Verfahren ausgezogen." 2)

Herr Mascagni glaubt, daß sich hier der Schwefel des Schwefelwasserstoffgas mit den Erden verbinde, woraus jene Fossilien bestehen. Die Wirkung des Feuers, sagt er, vermindere ihren Zusammenhang, das Wasser, womit man sie benetzt, werde zerlegt und säure den Schwefel, den darauf die Alaunerde anziehe und Alaun bilde.

Die Quelle jener Dämpfe findet Herr Mascagni leicht in dem, auf dem Grunde der Lagoni befindlichen, Schwefelkiese und in der Wirkung des Wassers auf denselben.

In der Nähe einiger Lagoni hat der Vfr. Quecksilber gefunden, theils gediegen, theils mit Schwefel vererzt als Mohr und Zinnober; auch fand er schwefelsaures Quecksilber.

Nur allein der Ursprung der Boraxsäure ist nicht zu ergründen; in dieser Hinsicht, sagt Mascagni, sei zu be-

2) Man vergleiche hier Klaproth oben S. 41 und Gay-Lussac S. 55 u. f. G.

merken, daß diese Säure nicht allgemein in allen Lagoni vorkomme, und daß selbst einige davon auf einer Seite dieselbe enthalten und auf der andern nicht.

Zweiter Abschnitt.
Von der Boraxsäure in Toskana.

Die Boraxsäure ist in denjenigen Lagoni am reichlichsten vorhanden, in welchen die Zersetzung am lebhaftesten ist, und woraus die schwefeligen Dämpfe mit stärkerm Geräusch sich entwickeln. Am häufigsten fand der Vrf. sie in den Lagoni von Castelnuovo und Montecerboli und vorzüglich in denjenigen, deren Grund aus Thonmergel besteht. Das Wasser der Lagoni ist damit in abweichendem Verhältniß angeschwängert; besonders im Sommer enthält es das meiste davon. Es zeigte sich ein Gehalt, der von 9 bis 12 Grains abwich; indessen ergab sich durch die Erfahrung, daß die Dämpfe einen Theil davon in die Luft führen. Ein Mittel, um die Säure zu gewinnen, wäre folglich nach Herrn Mascagni, auf den Lagoni Vorrichtungen anzubringen, um jene Dämpfe zu verdichten.

Der Vfr. hat das Wasser einer Anzahl Lagoni zur Trockne verdunstet und aus allen einen salzigen Rückstand erhalten, der, mit Alkohol behandelt, ihm Boraxsäure gab. Das Uebrige bestand aus boraxsauren Salzen, Alaun und schwefelsaurem Ammonium.

Dritter Abschnitt.
Von den Concretionen welche Boraxsäure enthalten.

Im Sommer findet man feste Boraxsäure an und selbst in den Lagoni, und längst den Gräben; um die Oeff-

nungen aus welchen Dämpfe heraustreten und dicht bei denselben. An diesen letztern Stellen findet man sie in größerer Menge und in beträchtlichern Massen.

Die concrete Boraxsäure der Lagoni und ihrer Umgebungen besitzt eine aschgraue Farbe, die von der beigemengten Erde herrührt. Bei genauerer Untersuchung mit einer Loupe zeigen sich diese Concrete als Zusammenhäufungen kleiner glänzender Krystalle; auf dem Bruche sind sie blättrig, weißlich; sie bestehen aus verschiedenen Schichten mehr oder weniger dicker Blätter. In dieser Beschaffenheit findet man die Boraxsäure in den Lagoni von Castelnuovo, Montecerboli, Monterotondo, in denen des Gebäudes Benifei, wie es genannt wird, von Fasso, Lustignano und Serazzano.[3])

Die Boraxsäure, die man an den Rändern der Gräben, durch welche die aus den Lagoni sprudelnden Wasser laufen, antrifft, wittert aus dem Schlamme, worin sie enthalten ist, aus, und bildet kleine, theils sehr weiße, theils schwach gelb gefärbte, Krystallhäufchen, wovon die Ränder der Gräben, nach langer Trockniß, ganz weiß beschlagen. Die Structur dieser Concrete ist selten faserig, sondern zeigt sich fast immer als aus kleinen zusammengehäuften Blättchen bestehend. Diese Art der Boraxsäure ist die unreinste, besonders wenn zu dem Wasser der säureführenden Lagoni Wasser aus andern, die keine enthalten, hinzukommt; man findet davon in den Lagoni von Castelnuovo, Montecerboli, Fasso, Serazzano, Lustignano, Monte rotondo.

3) Giobert führt hierauf, und im Folgenden, die Menge von Boraxsäure an, die der Verfasser durch Behandlung dieser

Endlich findet man die Boraxsäure am reichlichsten um die, und nahe an den Oeffnungen, durch welche Dämpfe entweichen; sie hängt daselbst dem, durch die unmerklich sich erhebenden, den schiefrigen erhärteten Thon (schiste argileux) und Sandstein zersetzenden und in eine Art von Torf verwandelnden, Dämpfe erhitzten, Boden an. Auch findet man dort an den Rändern einiger Spalten in dem, den Lagoni benachbarten, Gestein concrete Boraxsäure sitzen. Diese Art des Salzes findet sich in mehr oder weniger großen, mehr oder weniger leichten Massen, die aus Fasern bestehen, welche selbst mehr oder weniger zusammengesetzt sind. Diese Massen bilden sich in Haufen die eine Höhe von drei Zoll haben, und sind von sehr verschiedener Farbe, nach Beschaffenheit der Substanzen, die ihnen beigemengt sind. Die blau, grün und himmelblau gefärbten sind die reinsten,

---

Concrete mit siedendem Wasser, Krystallisiren, Abdampfen der Mutterlauge u. s. w. erhielt. Die Angaben sind nicht sehr verständlich, weil die Abtheilungen des gebrauchten Gewichts (eines Pfundes) nicht genannt, sondern in bloßen Zahlen mit dazwischen gesetzten Punkten (deren bisweilen fünf vorkommen), ausgedruckt sind, und es mir auch nicht möglich war, vielleicht eingeschlichener Druckfehler wegen, durch Vergleichung der Resultate jene Abtheilungen herauszubringen. Für das Interesse, was diese Angaben hier haben können, wird es genügen, im Allgemeinen zu bemerken, daß der Gehalt dieser Concrete an Boraxsäure sehr abweichend ist, und ungefähr $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ beträgt, die dann noch mit verschiedenen Beimischungen, als boraxsaurem Eisen und Ammonium, schwefelig- und schwefelsaurem Ammonium, schwefelsaurem Eisen, Alaun, in abweichendem Verhältnisse verunreinigt war. Der unaufgelöst bleibende Rückstand enthielt Schwefelkies, erdige Schwefelverbindungen, Gyps, Kieselerde, Thonerde, Schwefel, Fragmente von Fossilien rc.

G.

weil die Conferven, von denen diese Farben herrühren, sie nicht verändern; die gelben sind die unreinsten, weil schwefelsaures und boraxsaures Eisen beigemengt ist; es giebt auch grau gefärbte, die inwendig weiß, faserig sind und sich seifenartig anfühlen lassen.

Von dieser letztern Varietät findet man auch am Rande eines kleinen Grabens, bei den Lagoni von Monte-Cerchiago und Monte-Rotondo, nahe an einer Oeffnung, aus welcher die Dämpfe mit Heftigkeit heraustreten, in kleinen weißen, oder grün gefärbten Massen und Fasern. Alles dies Salz besteht aus erweichtem schiefrigem erhärtetem Thone (schiste argileux) der von den Ausdünstungen, deren Temperatur auf 72° R. steigt, geschwängert und unordentlich mit Schwefelkies gemengt ist.

In den Lagoni von Fasso findet man concrete Boraxsäure in fasrigen Massen, die mehr weiß, etwas gelblich gefärbt sind.

Aus dem Vorhergehenden sieht man demnach, daß man Vortheil ziehen könnte aus der Boraxsäure, die im Wasser aufgelöst ist, aus derjenigen, die man in concreter Form findet, ferner aus der, die, in der Nähe der Oerter wo sie vorkommt, im Schlamm enthalten, und in verschiedenen Erdarten und Fossilien eingemengt ist. Man kann sie, wie man im folgenden sehen wird, sogar mit sehr großer Ersparniß aus diesen Concretionen ausziehen.

Vierter Abschnitt.

Von den Mitteln, die Production der Boraxsäure in den verschiedenen salzigen Concre-

ten ohne große Kosten möglichst zu vermehren, und sie in den Handel zu bringen.

Das beste Mittel zur möglichsten Vermehrung der Boraxsäure besteht in Vergrößerung der Oberfläche des Bodens, auf welchem sich die Boraxsäure aus den Wässern, die solche führen, und bei der Verdunstung in der Sommerhitze als eine Efflorescenz zurücklassen, absetzt; welche Efflorescenz um so stärker ist, je stärker der Boden von den ihn durchdringenden Ausdünstungen der Lagoni erhitzt wird.

Das Verfahren, die Boraxsäure aus den verschiedenen Concretionen, mit dem mindesten Aufwand von Brennmaterial darzustellen, ist äußerst ökonomisch. Die Hitze des Wassers verschiedener Lagoni und ihres Bodens ist der des Siedpunktes des Wassers gleich, oder doch nicht viel geringer: man kann also die Säure aus den verschiedenen Concreten mit der größten Ersparniß ziehen, indem man gar kein Feuer nöthig hat, sondern sich jenes heißen Wassers bedienen kann, welches noch dazu ebenfalls Boraxsäure enthält, und dessen Hitze auch hinreicht, nachher die Flüssigkeit zu verdampfen. Die Erfahrung zeigte Herrn Mascagni die Anwendbarkeit dieses von ihm ausgedachten Verfahrens. Dieser berühmte Gelehrte grub in den Boden der Lagoni ein Gefäß aus Blei, einem Metalle welches ihren Ausdünstungen widersteht, ein, welches mit einer Auflösung von Boraxsäure angefüllt war, und innerhalb fünf Stunden fand sie sich zur Trockne verdunstet.

Man könnte, sagt er, auf folgende Weise verfahren: man ließe eine große Menge jener boraxsauren Concrete

in dem siedenden Wasser der Lagoni auflösen; das Gefäß, worin die Auflösung geschehen, würde dann zum Erkalten hingestellt und die durch Abkühlung ausgeschiedene Boraxsäure abgesondert. Die rückständige Flüssigkeit ließe man in einem, in den Boden der Lagoni eingegrabenen Gefäße verdunsten; der salzige Rückstand würde wieder in dem heißen Wasser der Lagoni aufgelöst, um durch Erkalten nachher die Boraxsäure, von den übrigen zugleich aufgelösten Salzen geschieden, zu erhalten. Dieses Verfahren würde so oft wiederholt als nöthig, und die Mutterlauge endlich zur Trockne abgedampft, wenn man auch die andern darin enthaltenen Salze benutzen wollte. Durch dieses einfache Verfahren erhielt Herr Mascagni aus 383 Pfunden Auflösung verschiedener Concrete, durch Abkühlen 23 Pfund und durch allmähliges Verdunsten 21 Pfund ꝛc. ꝛc. salziger Substanz, die größtentheils aus Boraxsäure bestand.

Man kann die Boraxsäure zum Gebrauch den man in der Medicin davon macht, vorzüglich aber zur Bereitung des Boraxes in den Handel bringen. Herr Mascagni hält es für vortheilhaft, eine Fabrike davon zu Porto-Ferrago, wo sich Salinen befinden, zu errichten, weil man außer dem Borax, den man durch die Verbindung der Boraxsäure mit dem Natrum des Kochsalzes erhielte, auch die hiebei ausgetriebene Salzsäure benutzen könnte. 4)

Nach-

4) Sollte man bei diesem Verfahren nicht Schwierigkeiten finden, die sich aus der Flüchtigkeit der Boraxsäure, die, bis auf einen gewissen Punkt wenigstens, auch durch Salzsäure vom Natrum geschieden wird, in Verbindung mit Dämpfen, ergeben würden? G.

Nachtrag.

An jenen trocknen Orten, wo Dämpfe mit großer Heftigkeit und zischendem Geräusch aus mehreren Oeffnungen hervorbrechen, ist die Temperatur so hoch, daß dort kein Wasserdampf sich verdichten kann. Um diese Oeffnungen herum bemerkt man eine Art von weißer oder graulicher Concretion, theils in kleinen Massen, theils in größern Stücken von mehreren Pfunden. Diese ausnehmend harte und aus sehr dicht zusammengehäuften Blättern gebildete Concretionen sind von außen mit einer Menge Warzen bedeckt, die mit einer ungeheuren Anzahl Krystalle einer salzigen Substanz, mit andern kleinen Krystallen von Schwefelkies gemengt, bekleidet sind. Diese Concretion löset sich in siedendem Wasser auf, wobei, nach dem verschiedenen Grade der Reinheit, eine verschiedene Menge eines unauflöslichen Rückstandes bleibt, und besteht aus verschiedenen boraxsauren Verbindungen, besonders boraxsaurem Ammonium, und Boraxsäure. Herr Mascagni will die Analyse davon in einer andern Abhandlung ausführlicher mittheilen.

10.

Verhandlungen über die Galläpfelsäure.

I.

Beweis der Identität der Gallussäure und des Gerbestoffs.

Von J. F. C. Buttig.

Schon längst schien es mir etwas gewagt zu seyn, nach den Versuchen, die durch berühmte Chemiker bekannt gemacht wurden, in den Galläpfeln u. d. m. adstringirenden vegetabilischen Substanzen, zweierlei sich ähnliche Stoffe, nämlich Gallussäure und Gerbestoff anzunehmen, und es schien mir schon die zu geringe Bekanntschaft mit der Gallussäure gegen die Gültigkeit der aus jenen Versuchen gezogenen Schlüsse zu streiten.

Um mich aus diesem Zweifel zu ziehen, unternahm ich es daher, neue, oder vielmehr abgeänderte, Versuche, über diesen Gegenstand anzustellen, und werde nun durch dieselben deutlich beweisen, daß die Gallussäure und der sogenannte Gerbestoff einerlei Stoffe sind.

Daß nur ein kleiner Schritt bei den Versuchen jener Chemiker zu thun nöthig gewesen wäre, dies zu entdecken, wird ebenfalls aus dem in der Folge Gesagten erhellen.

Erster Versuch.

Acht Unzen gröblich zerstoßene Galläpfel wurden mit kochendem Wasser übergossen, und nachdem der Aufguß ein Paar Tage ruhig gestanden, wurde er filtrirt und bis zur Consistenz eines Extracts abgeraucht.

Dieses Extract wurde nun mit Weingeist übergossen, und ebenfalls ein Paar Tage in Digestion gestellt; hierauf wurden die Theile, welche vom Wasser wohl, aber nicht vom Weingeist aufgelöst werden, durch Filtriren von der Flüssigkeit abgeschieden.

Zu diesem geistigen Galläpfelaufgusse wurde jetzt so lange Leimauflösung [1]) gesetzt, als der Leim noch als eine elastische Masse niedergeschlagen wurde. (Wir werden diesen Niederschlag der Kürze halber Leimniederschlag nennen.) Es gingen zur völligen Sättigung, d. i. bis zu dem Punkt, da sich kein Leimniederschlag mehr zeigte, 0,6 des Gewichts der Galläpfel Hausenblase auf.

Als der Leimniederschlag von der Flüssigkeit getrennt war, wurde von letzterer der Weingeist in einer Retorte wieder abgezogen, welcher ganz rein davon überging.

Die in der Retorte befindliche Flüssigkeit wurde jetzt

1) Hierunter ist ein für alle Mahl eine Hausenblasenauflösung zu verstehen, welches wir um des Schreibens des langen Wortes überhoben zu seyn, bemerken.

zur Stärke eines Syrups abgedampft und wiederum mit destillirtem Wasser übergossen.

Da es mir wahrscheinlich war, daß die Galläpfelsäure vielleicht in verschiedenen Graden der Vollkommenheit in den Galläpfeln vorhanden seyn, oder daß vielleicht, während ein Theil der Gallussäure sich mit dem Leim verbindet, ein anderer Theil derselben eine Veränderung erleiden könne: so versuchte ich es, nach dieser Behandlungsart wieder etwas Leimauflösung zuzusetzen.

Hierdurch wurde von Neuem Leimniederschlag gebildet, und meine gehegte Muthmaßung hatte nun noch mehr für sich; ich setzte so lange Leimauflösung hinzu, bis sich nichts mehr niederschlug.

Als ich diese Flüssigkeit filtrirt, und sie wiederum der Einwirkung der Wärme ausgesetzt hatte, setzte ich wieder Leimauflösung hinzu, und es erfolgte wieder ein Theil des Leimniederschlags; so fuhr ich fort, dies noch einige Mahl zu wiederholen, und immer war gleicher Erfolg. Die Quantität des Leimniederschlages war freilich jedes Mahl geringer.

Als ich nur noch einen kleinen Theil der Flüssigkeit übrig hatte, welche mit Eisenauflösung noch einen Niederschlag hervorbrachte, setzte ich etwas salpetersalzsaure Zinnauflösung (Solutio nitro-muriatis stanni) dazu: hierdurch wurde ein häufiger gelblichweißer Niederschlag ausgeschieden, und die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit gab nicht den geringsten Niederschlag mit Eisenauflösung mehr.

Wenn nun der sogenannte Gerbestoff nur, und nicht die Gallussäure, die Eigenschaft besitzen soll, mit dem Leim

eine elastische Substanz, und mit der Zinnauflösung einen Niederschlag zu geben, so ist nach diesem Versuche weiter nichts übrig anzunehmen, als daß entweder 1) gar keine Gallussäure in den Galläpfeln vorhanden gewesen, 2) der Gerbestoff sich hartnäckig in der Flüssigkeit erhalte, und nicht nach und nach durch Leim gänzlich davon abgesondert werden könne, sondern (in verschiedenen Zuständen darin befindlich) der letzte Theil durch Zinnsolution u. d. gefällt werden müsse; oder daß bei dieser Behandlung nach und nach ein Theil der Gallussäure immer in Gerbestoff umgewandelt werde.

Diese Annahmen aber scheinen mir völlig unzureichend zu seyn, da ich 1) aus derselben Art der hierbei angewandten Galläpfel schon durch Sublimation Gallussäure erhalten hatte, und die Gallussäure ja eben so wohl als der Gerbestoff in verschiedenen Zuständen darin enthalten seyn kann; 2. ist die Verwandlung eines Stoffes (Bestandtheils) in einen andern, ganz verschiedenen, nicht so annehmbar, als die Veränderung des bloßen Zustandes eines und desselben Stoffes.

Dieser Versuch allein war mir indessen keinesweges genugthuend genug, daher schritt ich noch zu weitern Versuchen.

Zweiter Versuch.

Zwölf Unzen gröblich zerstoßene Galläpfel wurden mit destillirtem Wasser übergossen, und ohne angewandte Wärme einige Tage stehen gelassen. Der kalte Aufguß wurde hierauf filtrirt, der Rückstand wieder mit Wasser übergossen,

und die von letzterm abfiltrirte Flüssigkeit mit ersterer zusammengemischt.

Dieser Aufguß wurde nun mit Leimauflösung so lange behandelt, als noch ein Niederschlag entstand; die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun einige Tage ruhig hingestellt, damit der Leimniederschlag, welcher vielleicht noch darin enthalten seyn konnte, sich vollkommen abzusetzen Zeit hätte.

Hierauf wurde diese Flüssigkeit bis beinahe zur Hälfte in einer gläsernen Schale abgedampft, dann vom Feuer genommen, abgekühlt, und nun von Neuem wieder mit Leimauflösung bis zur Sättigung behandelt; hierauf filtrirt, durch Abdampfen etwas mehr in die Enge gebracht, und wiederum mit Leimauflösung niedergeschlagen.

Dieses wurde so lange wiederholt, bis die Flüssigkeit mit Leimauflösung keinen beträgtlichen Niederschlag mehr gab. Jetzt wurde die Flüssigkeit mit höchstrectificirtem Weingeist vermischt, wobei sich eine beträgtliche Temperaturerhöhung und ein Niederschlag ergab, welcher letztere aus Pflanzenextract u. d. m. bestand.

Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun wieder der Wärme ausgesetzt, und, nachdem der Weingeist davon verdampft, nach und nach abgekühlt, sodann wieder etwas Leimauflösung zugesetzt. Es erzeugte sich dabei kein Niederschlag; die Flüssigkeit blieb ungetrübt. Als ich sie aber wieder der Wärme ausgesetzt hatte, und darauf das Feuer ausgehen lassen, fand ich, nachdem die Flüssigkeit mehrere Stunden abgekühlt war, auf dem Boden der Abdampfschale kleine braune Nadeln, welche ich für unreine Gallussäure zu halten nicht abgeneigt war.

Allein als ich die darüber stehende Flüssigkeit davon abgegossen hatte, und diese Nadeln, ich mogte sie mit destillirtem Wasser oder mit Weingeist übergießen, sich doch nicht auflösten, so mußte ich sie für etwas anderes halten. Ich strich sie daher zusammen, und fand, daß es noch ein Theil des Leimniederschlags war.

Jetzt hatte ich nur noch ein Paar Unzen rückständiger Flüssigkeit; diese klärte ich mit Eiweiß ab und filtrirte sie durch Kohlenpulver. Sie gab mit der Eisenauflösung immer noch einen schwarzen Niederschlag; sie röthete die Lacmustinctur in geringem Grade. Mit salzsaurer Zinnauflösung gab sie einen beinahe noch stärkern gelblichweißen Niederschlag als der Galläpfelaufguß es thut, und wenn die Flüssigkeit davon abfiltrirt wurde, so setzte sich in der halb abgelaufenen Flüssigkeit wieder etwas Niederschlag ab. Die nochmals filtrirte Flüssigkeit gab keinen Niederschlag mit Eisenauflösung mehr. Mit Kalkwasser gab sie einen seladongrünen Niederschlag, da hingegen der Galläpfelaufguß einen graulichweißen damit giebt. Leimauflösung brachte nur langsam und nach und nach einen geringen flockigen Niederschlag hervor, so wie in der Auflösung der krystallisirten Gallussäure.

Um die eigentliche Ursache der Veränderung des Leims genauer kennen zu lernen, war es nothwendig, diesen Leimniederschlag zu untersuchen.

Dritter Versuch.

Es wurde zu diesem Behuf ein Theil des noch frischen elastischen Leimniederschlages in warmem Wasser geknetet,

wobei das Wasser, sobald es getrübt, abgegossen und immer anderes dazu gebracht wurde.

Immer gab das abgelaufene Wasser einen starken Niederschlag mit Eisenauflösung.

Als der Leimniederschlag gegen eine Stunde also behandelt war, zerfiel er in eine flockige seifenartige Masse, welche dem vorigen Zustande des Leims wieder ähnlich war, doch sich weder in kaltem noch lauwarmem Wasser, auch nicht in Weingeist auflöste.

Vierter Versuch.

Ein anderer Theil des Leimniederschlages wurde, als er einigermaßen abgewaschen war, auf ein Filter gebracht und immer mit kaltem Wasser übergossen.

Anfänglich lief das Wasser ganz helle ab, veränderte seine Farbe auch nicht; doch nach ein Paar Tagen veränderte es seine Farbe in die schwärzlichgrüne, und es lief immer dunkler von dem Filter ab, welches man bemerkte, wenn man einen Theil nach dem andern davon abgoß. Je dunkler das ablaufende Wasser wurde, desto geringer war der Niederschlag, den es mit Eisenauflösung gab.

Der auf dem Filter befindliche Leim hatte nun ziemlich ganz seinen vorhergehenden Zustand wieder erreicht. Als ich ihn in kochendes Wasser brachte, löste er sich vollkommen auf und konnte nun von Neuem angewandt werden, wie anderer Leim. Mit Eisenauflösung bildete er noch einen Niederschlag, welche Eigenschaft er nicht mehr hat, wenn er hinreichend ausgesüßt worden. (Eben so würde sich das Leder, wenn es aus der Lohe genommen, vor dem Trocknen verhalten.)

Das von dem Leimniederschlag abgelaufene Aussüßwasser kam mit der durch Sublimation erhaltenen und in Blättchen krystallisirten Gallussäure in einigem Betracht überein. Mit Kalkwasser gab es, so wie diese, einen geringen braunen Niederschlag; mit Leimauflösung versetzt, wurde es, eben so wie diese, nur getrübt, und setzte einen unbedeutenden Niederschlag ab; die Laccmustinctur wurde, eben so wie durch diese, dadurch geröthet: ein Beweis der sauren Natur desselben.

Man würde aus dem sämmtlichen Aussüßwasser wahrscheinlich krystallisirte Gallussäure erhalten haben, wenn der, sich unumgehlich damit vermischende, Leim es nicht verhindert hätte.

Fünfter Versuch.

Ein dritter Theil des Leimniederschlags wurde ausgetrocknet, und die hornartige Masse einer trocknen Destillation unterworfen.

Die braune Masse blähte sich auf, und es gieng sogleich ein braunes brandiges Oel über; hierauf legte sich kohlensaures Ammonium im Halse der Retorte an; dann ergab sich, bei sehr verstärktem Feuer, ein dickes, zähes, empyrevmatisches Oel von schwärzlichbrauner Farbe; der Rückstand wer eine leichte glänzende Kohle.

Der getrocknete Leimniederschlag verhält sich also bei der trocknen Destillation eben so, wie gewöhnlicher trockner Leim. Der Stoff, der sich zuvor damit verbunden hatte, muß hier also zerlegt worden seyn, ohne durch das abgeänderte Verhältniß der letzten Bestandtheile des Leimes die vorletzten desselben abzuändern.

Der noch elastische Leimniederschlag wird von den Säuren zerfressen, und dadurch im Wasser auflöslich gemacht. Von den Alkalien wird er zum Theil aufgelöst.

Der getrocknete Leimniederschlag wird weder von den Säuren noch von den Alkalien angegriffen, auch nicht vom Schwefeläther. Wenn man denselben in Wasser kocht, so erlangt er seine elastische Eigenschaft wieder, und wird dann, vermittelst eines Kalizuschlags aufgelöst; die Flüssigkeit wird braun.

Sechster Versuch.

Zwölf Unzen gröblich zerstoßener Galläpfel wurden mit destillirtem Wasser übergossen, ein paar Tage hingestellt, und so ein kalter Galläpfelaufguß bereitet.

Zu der filtrirten Flüssigkeit wurde nun so lange von einer Auflösung des salzsauren Zinnes hinzugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgte. Der isabellgelbe Niederschlag schien mir verhältnißmäßig sehr gering zu seyn. Ich filtrirte die überstehende Flüssigkeit davon ab, welche vollkommen durchsichtig, und gelblichbraun von Farbe war.

Als ich begann, den im Filter enthaltenen Niederschlag mit Wasser auszusüßen, so trübte sich die abgelaufene Flüssigkeit, und es setzte sich in derselben, jedoch in geringer Menge, ein gleicher Niederschlag ab; ich verdünnte die Flüssigkeit mit noch mehrerm Wasser, und zu meiner Verwunderung sahe ich, daß die Quantität des entstehenden Niederschlags, bis zu einem gewissen

Punkte, in geradem Verhältnisse mit der zugesetzten Menge Wassers stand.

Jetzt ließ ich den Niederschlag sich vollkommen absetzen. Die Flüssigkeit hellte sich um so mehr auf, je länger sie stehen gelassen wurde, d. h. nämlich während einiger Tage.

Nachdem sie von dem neuentstandenen Niederschlage (der etwas heller von Farbe als der erste war) abfiltrirt, und ganz ungetrübt abgelaufen war, versuchte ich es, sie nochmals mit Wasser zu verdünnen, worauf wiederum ein flockiger Niederschlag entstand. Wenn dieser abgeschieden war, und die helle Flüssigkeit wieder mit Wasser verdünnt wurde, so trübte sie sich abermahls und setzte einen Niederschlag ab; und so fuhr ich fort mit Filtriren und Verdünnen der abgelaufenen Flüssigkeiten, bis sich letztere gar nicht mehr trübten.

Mit dieser Behandlungsart nun, war auch der sämmtlichen Flüssigkeit (wenn sie auch durch Abdampfen in die Enge getrieben worden) der Charakter genommen, mit der Eisenauflösung einen Niederschlag zu geben, welches also, wenigstens bis zu den Atomen die das Reagens nicht mehr entdeckt, die Abwesenheit der Gallussäure und des Gerbestoffs beweist.

Bei dieser Behandlung brauchte ich mehr als vierzig Garniz (ein Garniz = acht Pfund) Wasser, um allen Niederschlag auszuscheiden.

Die starkoxydirte salzsaure Zinnauflösung bringt im Gallapfelaufgusse einen schwerer auflöslichen Niederschlag hervor als die schwachoxydirte; es geht indessen beim ersten Fil-

triren doch auch ein Theil des Niederschlags mit durch das Filtrum, welches aber beim zweiten Filtriren nicht mehr Statt findet, so wie auch dann der Hauptcharakter der Gallussäure verschwindet.

Es ist hieraus zu schließen, daß Proust u. m. a. bei ihren Versuchen dadurch, daß die Flüssigkeit von dem, durch Zinnauflösung im Galläpfelaufgusse bewirkten, Niederschlag hell ablief, getäuscht worden sind, und dann, wenn sie in dieser Flüssigkeit durch hydrothionsaures Gas wieder Niederschlag abschieden, geglaubt haben, es könne der Niederschlag bloß hierdurch erfolgen, und es sei bloß Charakter des Gerbestoffs sich mit dem Zinne zu einem Niederschlage zu verbinden, wodurch er sich von der Gallussäure unterscheide.

Die auf oben beschriebene Weise erhaltenen Niederschläge wurden in zwei Theile getheilt;

Siebenter Versuch.

Der zuerst entstandene, welcher von etwas dunklerer Farbe war, als die zuletzt erschienenen, wurde einer trocknen Destillation unterworfen.

Die isabellgelbe Masse wurde nach und nach braun, [2]) und es fieng sich an Gas zu entwickeln, dessen ich daraus

2) Dies konnte ich um so besser bemerken, da ich mich allgemein, sowohl im Großen als auch im Kleinen, beim Destilliren einer Geräthschaft bediene, wo die Retorte in einen über dem Feuer angebrachten Drahtkorb gelegt wird. Diese Methode ist sehr wohl auch im Großen anwendbar, wenn nur die Peripherie des Kohlenbeckens mit dem Durchmesser der Retorte oder der Abdampfschale in geradem Verhältnisse steht.

120,350 Kubikzoll erhielt. In der Retorte blieb eine eisenschwarze, lockere, poröse Masse zurück, aus welcher sich wenn sie in einem Tiegel geglüht wurde, das Zinn seinem metallischen Zustand näherte.

Von dem erhaltenen Gas wurden durch Kalkmilch 12,344 Kubikzoll absorbirt; von einer Auflösung des Schwefelkali's wurden 17,773 Kz. eingeschluckt, und nun blieben noch 90,233 Kz. Gas übrig, welches weder das Kalkwasser trübte, noch die Laccmustinctur röthete, und einen glimmenden Span augenblicklich verlöschte.

Das erhaltene Gasgemisch bestand also aus 12,344 Kohlensäure, 17,773 Sauerstoffgas und 90,233 Stickgas.

Daß hier kein Wasserstoffgas mit erhalten wurde, kann auch einen Beweis abgeben, daß der, der Destillation unterworfene, Niederschlag gallussaures Zinn war; denn bei der trocknen Destillation der krystallisirten Gallussäure, wobei diese zersetzt wird, erhielt ich kein Wasserstoffgas.

Die Gallussäure enthält also keinen Wasserstoff in ihrer Mischung, und wenn man sich das Vergnügen machen wollte, den Sauerstoff auch daraus weg zu theoretisiren, so müßte man die hierbei erhaltene geringe Quantität desselben aus dem etwas desoxydirten Zinnoxyde ableiten.

Achter Versuch.

Der andere Theil des aus dem Galläpfelaufgusse durch Zinnsolution erhaltenen Niederschlags wurde, nachdem er vollkommen ausgesüßt, in eine beträgtliche Menge Wasser gerührt, und nun gasförmige Hydrothionsäure hin-

triren doch auch ein Theil des Niederschlags mit durch das Filtrum, welches aber beim zweiten Filtriren nicht mehr Statt findet, so wie auch dann der Hauptcharakter der Gallussäure verschwindet.

Es ist hieraus zu schließen, daß Proust u. m. a. bei ihren Versuchen dadurch, daß die Flüssigkeit von dem, durch Zinnauflösung im Galläpfelaufgusse bewirkten, Niederschlag hell ablief, getäuscht worden sind, und dann, wenn sie in dieser Flüssigkeit durch hydrothionsaures Gas wieder Niederschlag abschieden, geglaubt haben, es könne der Niederschlag bloß hierdurch erfolgen, und es sei bloß Charakter des Gerbestoffs sich mit dem Zinne zu einem Niederschlage zu verbinden, wodurch er sich von der Gallussäure unterscheide.

Die auf oben beschriebene Weise erhaltenen Niederschläge wurden in zwei Theile getheilt;

Siebenter Versuch.

Der zuerst entstandene, welcher von etwas dunklerer Farbe war, als die zuletzt erschienenen, wurde einer trocknen Destillation unterworfen.

Die isabellgelbe Masse wurde nach und nach braun, [2]) und es fieng sich an Gas zu entwickeln, dessen ich daraus

2) Dies konnte ich um so besser bemerken, da ich mich allgemein, sowohl im Großen als auch im Kleinen, beim Destilliren einer Geräthschaft bediene, wo die Retorte in einen über dem Feuer angebrachten Drahtkorb gelegt wird. Diese Methode ist sehr wohl auch im Großen anwendbar, wenn nur die Peripherie des Kohlenbeckens mit dem Durchmesser der Retorte oder der Abdampfschale in geradem Verhältnisse steht.

120,350 Kubikzoll erhielt. In der Retorte blieb eine eisenschwarze, lockere, poröse Masse zurück, aus welcher sich wenn sie in einem Tiegel geglüht wurde, das Zinn seinem metallischen Zustand näherte.

Von dem erhaltenen Gas wurden durch Kalkmilch 12,344 Kubikzoll absorbirt; von einer Auflösung des Schwefelkali's wurden 17,773 Kz. eingeschluckt, und nun blieben noch 90,233 Kz. Gas übrig, welches weder das Kalkwasser trübte, noch die Laccmustinctur röthete, und einen glimmenden Span augenblicklich verlöschte.

Das erhaltene Gasgemisch bestand also aus 12,344 Kohlensäure, 17,773 Sauerstoffgas und 90,233 Stickgas.

Daß hier kein Wasserstoffgas mit erhalten wurde, kann auch einen Beweis abgeben, daß der, der Destillation unterworfene, Niederschlag gallussaures Zinn war; denn bei der trocknen Destillation der krystallisirten Gallussäure, wobei diese zersetzt wird, erhielt ich kein Wasserstoffgas.

Die Gallussäure enthält also keinen Wasserstoff in ihrer Mischung, und wenn man sich das Vergnügen machen wollte, den Sauerstoff auch daraus weg zu theoretisiren, so müßte man die hierbei erhaltene geringe Quantität desselben aus dem etwas desoxydirten Zinnoxyde ableiten.

Achter Versuch.

Der andere Theil des aus dem Galläpfelaufgusse durch Zinnsolution erhaltenen Niederschlags wurde, nachdem er vollkommen ausgesüßt, in eine beträgtliche Menge Wasser gerührt, und nun gasförmige Hydrothionsäure hin-

eingeleitet, welche aus Schwefeleisen [3]) durch verdünnte Schwefelsäure entwickelt wurde.

Nachdem ich den mit Wasser übergossenen Niederschlag der Berührung der gasförmigen Hydrothionsäure ausgesetzt hatte, und nun die überstehende Flüssigkeit braun geworden war, so goß ich von letzterer etwas ab, und brachte sie nach dem Filtriren (wobei sie ganz hell und ungefärbt von dem braunen Rückstand auf dem Filter ablief) in eine gläserne Schale, und evaporirte sie nach und nach bei sehr gelindem Feuer, wobei sie den Geruch einer starken Galläpfelinfusion annahm.

Als die Flüssigkeit ungefähr bis zur Hälfte verringert war, so legten sich rund um, in der Schale, ganz kleine, weiße, nadelförmige Krystalle an, welche, als ich einen Theil davon im Wasser auflöste, mit salzsaurem Eisen einen beträgtlichen Niederschlag gaben, einen sauren zusammenziehenden, doch nicht unangenehmen, Geschmack besaßen und die Laccmustinctur rötheten. Es waren Krystalle der Gallussäure.

Da die Flüssigkeit beinahe bis zur Trockne abgedampft war, schoß die noch darin befindliche Gallussäure zu eben solchen Krystallen an. Um sie vollkommen rein zu haben, lösete ich sie nochmals in heißem Wasser auf, und verdampfte dasselbe nach dem Filtriren wieder bis zu einer concentrirten Auflösung der Säure, wobei diese eine gelbliche Farbe annahm.

---

3) Das Schwefeleisen stellte ich mir dar, indem ich 1 Theil Schwefel in einem Tiegel in Fluß kommen ließ, und nach und nach, unter Umrühren, bis zur vollkommnen Vereinigung 2 Theile Eisenfeile hinzu setzte. W.

Als nun alles gallussaure Zinn, d. i. nämlich der mit Wasser übergossene Niederschlag, durch die Hydrothionsäure zersetzt war, und sich das hydrothionsaure Zinn mit brauner Farbe niedergeschlagen hatte, so filtrirte ich die im Wasser aufgelöste Gallussäure davon ab, welche, so wie der erste davon genommene Antheil, ganz ungefärbt davon ablief, und unterwarf sie der Verdunstung.

(Es schien mir überflüssig ja schädlich zu seyn, die darin vorhandene überschüssige Hydrothionsäure durch Einwirkung der Sonnenwärme zu verjagen, da diese ja eben sowohl beim Abdampfen entweicht, und durch jene Behandlung die Gallussäure eine immer dunklere Farbe annimt, und, so verändert, ihre Krystallisation erschwert und wohl gar verhindert wird).

Bei der Abdampfung erzeugte sich ein, doch nicht beträgtlicher, Niederschlag von gallussaurem Zinn, welcher mit dem Abdampfen sich vermehrte. Wenn dieser Niederschlag durch Filtriren abgeschieden war, und die Flüssigkeit, welche nun eine gelbliche Farbe angenommen hatte, weiter evaporirt wurde, so setzte sich wiederum etwas gallussaures Zinn ab, und dieses erfolgt so mehrmahls.

Der Grund von dieser Erscheinung liegt wohl in nichts anderm als darin, daß die Gallussäure, während sie über dem mit Hydrothionsäure vollkommen gesättigtem Zinn gestanden, etwas davon aufgelöst und in sich genommen hatte, welches sie nun beim Abdampfen nicht mehr aufgelöst halten konnte, es also davon abgeschieden, zersetzt (die Hydrothionsäure verflüchtigt), und so gallussaures Zinn gebildet wurde. Daß das sich niederschlagende

gallussaure Zinn nicht schon als solches vor dem Abdunsten in der Gallussäure gelegen hatte, bewieß schon das, daß es bei vermehrter Koncentration der Säure ausgeschieden wurde, da es, wenn es schon gebildet darin enthalten gewesen, gegentheils durch Verdünnung mit Wasser hätte abgesondert werden müssen. Daß ein Theil des hydrothionsauren Zinnes wirklich von der Gallussäure aufgelößt, und nicht bloß ohne Effect damit vermischt worden, geht daraus hervor, daß, wenn letzteres Statt gefunden hätte, bei Entweichung der in der sämmtlichen Flüssigkeit enthaltenen Hydrothionsäure, das hydrothionsaure Zinn sogleich zersetzt worden wäre, und nach dem ersten Filtriren kein Niederschlag wieder hätte entstehen können.

Als alle Flüssigkeit bis zu einer dicklichen Konsistenz abgeraucht, der immer entstehende geringe Niederschlag vollkommen abgesondert war, und die Flüssigkeit eine bräunliche Farbe angenommen hatte, wurde sie zum Krystallisiren an einen warmen Ort gesetzt.

Nach ohngefähr zwölf Stunden zeigten sich in kleinen Nadeln angeschossene Krystalle, deren Aggregate wiederum eine Art von Krystallisation bildeten, welche aber undeutlich war.

Beim Auflösen dieser Krystalle schäumte die Flüssigkeit seifenartig.

Die Auflösung derselben enthielt kein Zinn, denn es fiel bei Hinzutröpflung von Goldauflösung kein Goldpurpur nieder.

Die über diesen Krystallen gestandene, und nun davon abgegossene Flüssigkeit, welche einen sehr beträgtlich sauren Geschmack hatte, der immer mehr zunahm, wurde weiter

ter evaporirt. Sie wurde hierbei immer dunkler von Farbe, und es blieb in der Schale eine bräunlichschwarze Masse zurück, welche sich aufblähete, und nachdem sie beinahe trocken war, wieder anfing feucht zu werden. Ich wollte sie gänzlich zur Trockne abdampfen, allein da ich sie einem sehr hohen Hitzgrad aussetzen konnte, ohne daß dennoch die Flüssigkeit davon wich, so unterbrach ich die Feuerung.

Die Masse hatte einen sauren zusammenziehenden penetranten Geschmack, und reagirte auch übrigens sehr stark als Säure.

Diese Masse löste sich sowohl im Wasser als auch im Weingeist größtentheils auf.

Neunter Versuch.

Als ich einen Theil von dieser Masse im Tiegel glühete, so wurde sie zuerst gleichsam verkohlt, in welchen Zustand sie jedoch unbeschadet ihrer Acidität versetzt wurde; hierauf wurde sie gelb, dann braun, und jetzt hatte sie, wenn ich sie herausgenommen, einen besondern Geruch, der Niesen erregte und sich nicht beschreiben läßt. Nach dem völligen Durchglühen und Abkühlen, blieb ein ziegelrothes Pulver zurück [4]), welches ganz erdig war, und noch einen adstringirenden säuerlichen Geschmack hatte.

4) Ich erinnerte mich hierbei sogleich einer, während meiner Kindheit, von einem Bauer in einem Dorfe unweit Weißensee in Thüringen gemachten Erfahrung, welcher, als er ein vom Ufer der Unstrut genommenes Stück Holz, welches eine

Die concentrirte Schwefelsäure, die oxydirte und gemeine Salzsäure, die concentrirte und die verdünnte Salpetersäure u. d. m. S., und die Alkalien hatten nicht den geringsten Angriff auf dieses Pulver, und die rothe Farbe desselben wurde auch nicht im geringsten verändert; daher die Farbe weder von einem Metalloxyde, noch von einer erdigen Substanz herrühren konnte. In allen diesen Flüssigkeiten und auch in bloßem Wasser vertheilte sich diese Substanz so, daß man beinahe hätte glauben sollen, sie sei aufgelöst. Sie setzte sich erst nach ein paar Tagen völlig ab. Uebrigens habe ich diese Substanz nicht weiter untersucht.

Wir kehren jetzt zurück, um nicht den Faden zu verlieren.

Als ich zufällig versuchen wollte, was für einen Niederschlag die in Vers. 8. zuletzt erhaltene Gallussäure in flüssiger Gestalt mit Eisenauflösung hervorbringen würde, so erstaunte ich, als ich bei Hinzutröpflung von salzsaurem Eisen nicht den geringsten Niederschlag wahrnahm, und dies um so mehr, da doch der Flüssigkeit, während des Abdampfens, erstere Eigenschaft nicht abgieng.

Ich versuchte sogleich, ob es sich mit dem, zuerst durch Decomposition des gallussauren Zinnes erhaltenen, Antheil der Gallussäure auch so verhielt; allein diese gab eben so als während dem Abdampfen einen indigblauen Niederschlag mit der Eisenauflösung.

Wurzel zu seyn schien, verbrannte, eine rothe Asche übrig behielt, die wie eine Erde war, weshalb er sie zum Schmuck seiner Hütte anwendete. — Mag auch diese Erinnerung hieher passen oder nicht.

Ich versuchte die zuletzt erhaltene und zum Theil im Wasser aufgelöste Masse: diese gab auch keinen Niederschlag.

(Wir wollen, der Kürze halber, den im Versuch 8 zuerst erhaltenen Antheil Gallussäure No. 1, die zuletzt erhaltene No. 2, und die rückständige braunschwarze Masse No. 3 nennen).

Ich setzte jetzt zu No. 2 Eisensolution und zugleich etwas Kalkwasser (welches letztere ich eben bei der Hand hatte); da ich das Kalkwasser zuletzt hinzugoß, und dabei das Spitzglas nicht umschüttelte, so zeigten sich sogleich mehrere Farbenflöze, die erste Schicht war seladongrün, die zweite violblau, die dritte braun, die vierte endlich indigblau. Beim Umschütteln wurde die Flüssigkeit schwärzlichblau. Mit No. 3 verfuhr ich auf gleiche Weise; hier erzeugte sich ein lauchgrüner Niederschlag.

No. 2 und No. 3 rötheten die Laccmustinctur weit stärker als No. 1.

Mit Zinnsolution brachte No. 1 einen schwachen, No. 2 einen noch schwächern, und No. 3 einen kaum merklichen Niederschlag hervor.

Mit Kalkwasser gab No. 1 einen violblauen, No. 2 auch einen solchen, doch nicht so beträglichen, No. 3 aber, gab einen unmerklichen Niederschlag, der sich nach Maaßgabe der Flüssigkeit absetzte oder nicht.

No. 1 und No. 2 gaben mit kohlensaurem Kali und Natrum einen röthlichbraunen, No. 2 jedoch schwächer, und No. 3 keinen Niederschlag.

So viel wußte ich nun schon nach dieser Untersuchung, daß bei No. 2 und No. 3 noch eine andere Säure

außer der Gallussäure vorhanden seyn mußte (so wie vielleicht auch ein Theil derselben in No. 1 enthalten seyn konnte), welche den Hauptcharakter der Gallussäure verhüllte, und denselben nur dann enthüllte, wenn sie durch eine, ihrer Natur nach entgegengesetzte, Substanz hinweggenommen wurde.

Es war ferner nach Vorhergehendem einleuchtend genug, daß Nro. 1. am wenigsten von der beigemischten Säure, Nro. 2. mehr davon, und Nro. 3. den größten Antheil davon enthielt, und daß der Gehalt an Gallussäure mit dem Gehalte an ersterer im umgekehrten Verhältnisse stand.

Nach diesem Factum wurde nun die unbestimmte Säure, mit Rücksicht auf die mitwirkende Gallussäure untersucht, und dazu der stärkste Theil derselben, aus der schwarzbraunen rückständigen Masse, angewandt.

Wenn ein Theil derselben zu einer Auflösung des salzsauren, salpetersauren und essigsauren Baryts gesetzt wurde, so erfolgte sogleich ein sehr schwer auflöslicher Niederschlag.

Wurde sie mit salzsaurem Kalk zusammengebracht, so ergab sich kein Niederschlag; so wie sie auch mit Kalkwasser keinen Niederschlag gab (denn der unmerkliche Niederschlag, den sie, wie wir gesehen haben, im Kalkwasser hervorbringt, geht auf Rechnung der Gallussäure). Sie verbindet sich also mit dem Baryt zu einem schwerauflöslichen, mit dem Kalk aber zu einem leichtauflöslichen Salze.

Mit den kohlensauren Alkalien brauste sie nicht auf; sie hat daher entweder keine Wirkung darauf, oder es ent-

steht, wenn sie damit zusammengebracht wird, eine dreifache Verbindung aus Kali, Kohlensäure und der unbestimmten Säure.

Diese Säure ist, wie wir oben gesehen, sehr feuerbeständig, und läßt sich schwer, oder vielleicht gar nicht durch bloße Hitze zerlegen. Ich habe sie keiner Destillation unterworfen.

Hieraus ergiebt sich nun offenbar, daß während des Abdampfens, entweder

a) ein Theil der Gallussäure oxydirt, d. h. in einen andern und zwar höhern Zustand der Säuerung versetzt, oder

b) ein Theil derselben in eine andere Säure umgewandelt wird.

(Diese Veränderung steht, wie bemerkt, in geradem Verhältnisse mit der Abdampfung, so wie sie auch, und zwar vorzüglich, von dem zur Abdampfung angewandten Wärmegrade abzuhängen scheint.)

Da wir nun die chemischen Wirkungen auf Oxydation und Desoxydation zurückführen können; wir ferner verschiedene Grade der Säuerung der Säuren kennen gelernt haben: so scheint es mir am natürlichsten, ersteres anzunehmen, nemlich diese Säure als mehr oxydirte Gallussäure zu betrachten. Hierzu glaube ich um so mehr berechtigt zu seyn, da 1) die Acidität der Säure wirklich vermehrt wird, und sie 2) in ihren Eigenschaften von allen übrigen Pflanzensäuren abweicht, auf welches Recht schon die letzten Bestandtheile der Säure anzutragen scheinen.

Die im neunten Versuche behandelte Masse ist die, welche mit Proust mehrere für das reine adstringirende

Princip zu halten nicht verfehlt haben; aus den beschriebenen Versuchen ist aber ersichtlich, daß derselbe als nichts anderes zu betrachten ist, als Extractivstoff u. d. m. mit einem Theile veränderter Gallussäure verbunden, und daß der Geruch nach einem Galläpfeldecoct u. d. m. Eigenschaften, der Gallussäure angehören. Eben so ist auch nach den verschiedentlichen Niederschlägen, welche mit Eisenauflösung durch die Bestandtheile der abstringirenden Vegetabilien hervorgebracht werden, nicht auf eine Verschiedenheit der Stoffe, wohl aber auf verschiedene Zustände eines Stoffes zu schließen, weil die Nüancen der Farben der Niederschläge ungemein verschieden sind. Betrachten wir z. B. den durch salzsaures Eisen im Galläpfelaufguß bewirkten Niederschlag, dieser ist schwärzlichbraun von Farbe; den, in der aus dem gallussauren Zinn geschiedenen Gallussäure bewirkten, dieser hat eine schöne indigblaue Farbe; den in der rückständigen Flüssigkeit eines mehrmahls mit Leimauflösung versetzten Galläpfelaufgusses, dieser ist violblau; den, der in dem Wasser, in welchem getrockneter Leimniederschlag gekocht worden, entsteht, dieser ist bläulichschwarz mit Grau vermischt u. s. f. (Ich darf nicht unbemerkt lassen, daß bei der Farbenbestimmung dieser Niederschläge, gleiches Verhältniß von den Flüssigkeiten, so wie von der Eisenauflösung genommen werden muß, so wie auch die Flüssigkeiten gleichmäßig verdünnt werden müssen, weil im entgegengesetzten Falle die Lichtstralen gar mannigfaltig gebrochen werden, und man diesem zufolge nicht immer einerlei Resultat erhalten kann.)

Jene Chemiker erhielten den sogenannten Gerbestoff aus dem durch salzsaures Zinn im Galläpfelaufguße zuerst

entstehenden Niederschlag; sie übergossen denselben mit Wasser, und, nachdem das Zinnoxyd durch Hydrothionsäure vollkommen daraus geschieden, setzten sie die Flüssigkeit der Sonne aus (zu welchem Zweck, ist bekannt).

Eigene Versuche aber haben mich gelehrt, daß 1) dieser Niederschlag eine Menge Extractivstoff bei sich hat, der bei der Verbindung des Zinns mit der Hydrothionsäure ausgeschieden und von der überstehenden Flüssigkeit aufgenommen wird; 2) habe ich gefunden, und es ist bekannt, daß die Gallussäure beim Aussetzen an die Sonne verändert wird, eine bräunliche Farbe annimt, und sich schwerlich oder gar nicht krystallisiren läßt. Aus dem Extractivstoffe, der veränderten Gallussäure und einer unbestimmten Substanz (Siehe Versuch 8.) nun bildet sich jene braune Masse, welche man Gerbestoff namte.

Hätten erwähnte Chemiker den Niederschlag, (das gallussaure Zinn) aus welchem sie diese Masse erhielten, zuvor mit Weingeist digerirt, und so das Extract davon geschieden (denn dieser nimt, über das so bereitete gallussaure Zinn gegossen, eine braune Farbe an, nicht aber, wenn er über das, durch Zersetzung desselben, erhaltene hydrothionsaure Zinn gegossen wird), dann, nach der Zerlegung durch gasförmige Hydrothionsäure nicht der Sonne ausgesetzt, sondern sogleich evaporirt, so würden sie so, wie wir im Vorhergehenden gesehen, ebenfalls krystallirte Gallussäure erhalten haben.

(Diese Methode ist vielleicht die sicherste, um alle Gallussäure aus den Galläpfeln zu erhalten, und verdiente wohl allgemeiner angewandt zu werden; indessen ist es

rathsam, die aufgelöste Säure nicht bis zum Krystallisirpunct, sondern nur bis zu einer gewissen Stärke der Flüssigkeit abzudampfen, weil in ersterm Falle ein zu großer Theil zu oxydirter Gallussäure wird. — Krystallisirte Säure erhält man ungefähr 0,05 des Gewichts der angewandten Galläpfel.)

Allem Vorhergegangenen zu Folge läßt sich nun über diesen Gegenstand folgendes festsetzen:

A. In den abstringirenden vegetabilischen Substanzen ist ein Bestandtheil enthalten, welchem die zusammenziehende Eigenschaft angehört.

B. Dieser Bestandtheil ist eine Säure und heißt Gallussäure.

Anmerkung. Weil er vorzüglich in den Galläpfeln vorhanden ist. Man könnte ihn auch wohl Gerbesäure nennen.

C. Die Gallussäure ist mehrerer Grade der Oxydation fähig, und wir theilen sie in dreierlei ab, nämlich in

a. wenig saure,
b. saure und
c. sehr saure.

Zusatz. Wer sie unvollkommene, vollkommene und oxydirte nennen will, der mag es thun.

D. Die Gallussäure ist in den zusammenziehenden Vegetabilien in diesen verschiedenen Zuständen vorhanden.

Beweis und Anmerkung. Daß sie vom ersten und zweiten Zustande darin befindlich ist, ist oben bewiesen worden, doch von der Präexistenz des dritten Zustandes läßt sich der Beweis durch die gemachten Erfahrungen noch nicht führen; zukünftige Untersuchungen aber können vielleicht lehren, daß in manchen Vegetabilien auch die sehr saure Gallussäure vorhanden, und vielleicht die Säure ihres Characters dadurch beraubt ist.

Zusatz. Einige enthalten bloß wenig saure, andere saure und wenigsaure Gallussäure zugleich. Bei letztern sind sie a) entweder in gleichem Verhältnisse, oder b) eine oder die andere ist prädominirend.

Anmerkung. Es können auch in einerlei Vegetabilien verschiedene Verhältnisse davon zugegen seyn; dies kommt auf die klimatische Verschiedenheit der Gegenden an, in welchen die Pflanzen wachsen. Eine Pflanze, die z. B. in nördlichen Gegenden ein Uebermaß von wenigsaurer Gallussäure enthält, kann unter gemäßigtem Himmelsstriche beide in gleicher Quantität enthalten, und in heißen Gegenden wachsend, kann sie mehr saure, oder wohl gar sehr saure, enthalten ꝛc.

E. Die Gallussäure besitzt in allen dreien Zuständen ihres Vorhandenseyns, mehr oder weniger, einen sauren zusammenziehenden Geschmack, und röthet auch mehr oder weniger die Laccmustinctur.

Die saure und wenigsaure schlägt das Eisen aus der Auflösung schwarz nieder, verbindet sich mit dem Zinn u. a. m.

Beweis. Dieser ist oben geführt worden.

Anmerkung. Die sehr saure Gallussäure kann das Eisen nicht aus den Auflösungen niederschlagen, weil das oxydirte Eisen ihr keinen Sauerstoff entziehen kann, welches Beding des Effects ist; sie zeigt aber Angriff auf das metallische Eisen, und macht es bläulichschwarz.

F. Die wenigsaure Säure kann durch verschiedene Mittel aus den abstringirenden Vegetabilien getrennt werden, so daß die saure übrig bleibt.

Beweis. Diesen giebt der durch Leim in der Galläpfelinfusion bewirkte Niederschlag.

G. Wenn die saure Gallussäure, in Vermischung mit andern Bestandtheilen, einer höhern Temperatur ausgesetzt wird, so wird ein Theil derselben in wenigsaure umgeändert.

Beweis. Denn es wird durch Leim mehrmahls nach der Sättigung ein Niederschlag bewirkt, wie im ersten und zweiten Versuch gezeigt worden.

Anmerkung. Obgleich über diesen Gegenstand noch nicht hinreichende Versuche angestellt worden sind, so kann uns doch das Analogon, das wir an der Salpetersäure u. m. haben, dienen, uns diese Erscheinungen so zu erklären, und das um so mehr, da wir oben gefunden haben, daß der Stickstoff der vorzüglichste Bestandtheil der Gallussäure, so wie der der Salpetersäure ist.

H. Doch kann auf diese Art nicht alle saure Säure in wenigsaure verwandelt werden, sondern ein Theil bleibt als saure zurück.

Anmerkung. Ob der letzte Antheil Säure einen Anfang der Oxydation erleidet, oder ob sie bloß ihren Zustand immer mehr nach und nach behauptet, und deshalb nicht gänzlich in wenigsaure umgeändert werden kann, dies müssen fernere Untersuchungen lehren.

I. Wenn die saure Gallussäure unter gewissen Umständen für sich einer höhern Temperatur ausgesetzt wird, so wird sie nach und nach in sehr saure umgeändert.

Beweis. Siehe Versuch 8.

K. Die saure Gallussäure nimt bei Einwirkung des Lichts, oder bei Aussetzung an die Atmosphäre eine braune Farbe an.

Anmerkung 1. Ob dies von einer fortschreitenden Oxydation oder von einer angehenden Zersetzung herrührt, ist noch nicht untersucht.

Anmerkung 2. Das helle saure Wasser, welches man bei der trocknen Destillation der Galläpfel zuerst erhält, wird auch mit der Zeit braun. Es enthält saure Gallussäure.

L. Die letzten Bestandtheile der Gallussäure sind Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff.

Beweis. Denn solche werden bei der trocknen Destillirung der Säure, wobei diese zerlegt wird, erhalten.

Anmerkung. Dies gilt bloß von der sauren und wenigsauren Säure; wie es sich mit der sehr sauren verhält, müssen künftige Versuche lehren.

Allgemeine Anmerkung.

Wenn diese Theorie durch fernere gründliche Versuche und Erfahrungen auch modificirt, oder wohl gar umgestoßen werden sollte, so würde mir dies eben so lieb seyn, als wenn sie dadurch vollkommen bestättigt würde, denn Wahrheit ist mir bei den Nachforschungen einziges Ziel. Der Zweifler hat ein unendliches Feld, und wohl ihm, wenn er friedlich darauf fußt.

II.

Neuere Beobachtungen über die Darstellung reiner Galläpfelsäure und die Natur des Gerbestoffs und der abstringirenden Substanzen;

aus den Arbeiten Dörffurt's, C. L. und A. B. Berthollet's, Proust's, Fernandez's und Bouillon-Lagrange's zusammengestellt,

von A. F. Gehlen.

Der geschickte Verfasser der vorhergehenden Abhandlung hat, wie es mir scheint, seinen Gegenstand aus einem Gesichtspunkt aufgefaßt, der sich zwar schon einigen Andern aufgedrungen hat, aber nicht fest gehalten noch ins Klare gesetzt worden ist, und von welchem aus vielleicht allein nur Licht und Ordnung in denselben hineingebracht werden kann. Wenn man auch seine Folgerungen noch nicht für fest begründet und seine Versuche für nicht in hinreichen-

dem Maße vergleichend, und bis zu dem vorgesetzten Ziel strenge durchgeführt, halten sollte, so verdient doch gewiß der von ihm mit Sinn eingeschlagene Weg mit Fleiß verfolgt zu werden, was er selbst nur wünscht. Vor Allem aber fordern mehrere Beobachtungen von ihm Aufmerksamkeit, da sie ältere, ihres Interesse ungeachtet vernachläßigte, bestättigen und auf's Neue zur Sprache bringen. Dahin gehört, außer andern, die, daß die Galläpfelsäure (wie der Gerbestoff) kein Hydrogen enthalte, was bereits von Deyeux [1]) und von Jameson (auch von der Korksäure) [2]) behauptet worden ist und durch Hatchett's wiederholte Versuche über die Einwirkung der Salpetersäure auf kohlige Substanzen [3]) neuerdings Gewicht zu erhalten scheint und gewiß sehr werth ist, die Thätigkeit der Chemiker zu beschäftigen.

Ich vereinige im Folgenden die, zum Theil an Orten wo sie nicht zu allgemeinerer Kenntniß kommen befindlichen, Beobachtungen mehrerer über die, bisher immer noch theils umständliche und schwierige, theils kostbare Bereitung reiner Galläpfelsäure, die zu jenen Untersuchungen zunächst auch erforderlich ist, und über die Natur des Gerbestoffs und der zusammenziehenden Substanzen überhaupt.

Trommsdorf hatte, ohne Erfolg, versucht, die Galläpfelsäure zu erhalten, indem er den wässerigen Galläpfel-

1) Annales de Chimie T. XVII. P. 37 übersetzt in von Crells Auswahl aus denselben Bd. 1.

2) Scherer's allg. Journal der Chemie Bd. 7. S. 426 — 427.

3) S. dieses Journal Bd. 5 S. 504 — 506.

auszug mit Leimauflösung fällete (s. sein Journ. der Pharmac. Bd. 8 St. 1 S. 109 u. f.) Es blieb hier, nach ihm, der Extractivstoff aufgelöst, der die Ausscheidung der Säure hinderte. Dörffurt entging dieser Schwierigkeit, indem er einen spirituösen Auszug anwandte. Er beschreibt [4]) folgendes Verfahren: 1 Theil auserlesene, gröblich gepülverte Galläpfel, werden durch mehrtägiges Digeriren in gelinder Wärme, unter öfterm Umschütteln, das erste Mahl mit 8 Theilen und dann noch einige Mahl mit 4 Theilen Weinalkohol ausgezogen, die zusammen gegossenen Auszüge filtrirt und hierauf mit einer klaren Auflösung von Hausenblase oder des besten Tischlerleims in 8 Theilen dest. Wassers so lange versetzt, als noch der bekannte Niederschlag erfolgt, wobei man gegen das Ende vorsichtig seyn muß, damit kein überschüssiger Leim, der nachtheiliger ist, als eine geringe Menge zurückgebliebenen Gerbestoffs, hinein komme. Es wird dann eine gute Viertelstunde stark umgerührt, damit sich der flockige Theil des Niederschlags besser zusammen begebe. Letzterer wird dann aus der Flüssigkeit genommen und in lauem destillirten Wasser geknetet, bis frisches Wasser davon keinen Geschmack mehr annimt, noch Eisenauflösung schwärzt. Dieses Waschwasser wird dann mit jener Flüssigkeit vermischt und, nachdem sie sich durch Ruhe geklärt hat, filtrirt. Die klare, fast farbenlose, Flüssigkeit wird jetzt durch Destillation vom Alkohol befreit, dann bis zur Extractdicke, bei sehr gelindem Feuer, abgedampft, das

4) In seinem Neuen deutschen Apothekerbuche 2ten Theils 1te Abtheilung S. 103 u. f., woselbst so wie in dessen 1ten Theile S. 348 u. f. man auch das Historische über diesen Gegenstand zusammengestellt findet.

Extract wieder in kaltem Wasser aufgelöst, wobei noch ein bis dahin zurückgehaltener Antheil Leimniederschlag zurückbleibt, nach dessen Absonderung man den vierten Theil des Extracts Kohlenstaub zusetzt und die Flüssigkeit einige Mahl aufwallen läßt. Vermittelst Durchseihen durch Leinwand, und nachheriges Klären durch Eiweiß wird die Flüssigkeit wieder davon befreiet, sodann bis zur dünnen Syrupsdicke abgedampft und die helle, jetzt weingelbliche Flüssigkeit zu fernerem gelinden Verdunsten an einen mäßig warmen Ort gestellt, da denn die Galläpfelsäure nach und nach theils in schuppigen, theils in nadelförmigen Krystallen anschieße. Die zuletzt übrig bleibende dicke bräunliche klebrige Flüssigkeit könne man völlig eintrocknen lassen, und entweder so benutzen oder durch Wiederauflösung reinigen und zum weitern Krystallisiren vermögen.

Hr. Dörffurt bemerkt noch, daß, da der Leimniederschlag zuletzt nicht so, wie im Anfange, sich in Klumpen vereinigt, es schwierig sei, den Zeitpunkt zu treffen, da man mit dem Zugießen der Leimauflösung aufhören muß, daß man daher, wie er bei wiederholter Arbeit gefunden, besser thue, deren etwas weniger, als eben erforderlich ist, zuzusetzen, und den in diesem Fall noch zurückbleibenden Gerbestoff aus der schon beträgtlich weit abgedampften Flüssigkeit durch Eiweiß abzusondern, dessen etwa zugesetztes Uebermaß sich dann auch durch Gerinnen ausscheide, wodurch man die Verunreinigung mit Leim, der das Krystallisiren der Säure gänzlich hindere, verhütet. 5) Es

5) Man vergleiche hier über das Verhalten der Leimauflösung auch Davy in diesem Journale Bd. 4 S. 345 — 346.

mögte auch, seiner Meinung nach, das Eiweiß vielleicht gleich von vorne herein zur gänzlichen Ausscheidung des Gerbestoffs am zweckmäßigsten seyn, da zur Fällung des Auszugs von 4 Unzen Galläpfeln an $4\frac{1}{2}$ Unze Hausenblase oder Tischlerleim erforderlich wären, welche erstere den Proceß vertheuert, so wie letzterer der Säure eine dunklere Farbe mittheilt.

Mehrere hieher gehörige Bemerkungen befinden sich in der neuen Auflage von Berthollet's Färbekunst. [6]) Die Verfasser fanden, so wie Dörffurt (am angezeigten Orte) die Fiedler'sche Bereitungsart nicht anwendbar, da die Galläpfelsäure sich ebenfalls mit der Thonerde verbinde. [7]) Schlage man durch Leim den Gerbestoff nieder, so behalte die aufgelöst bleibende Säure einen Antheil davon zurück, denn diese beiden Substanzen übten eine gegenseitige Einwirkung aus, die sich ihrer Scheidung entgegensetze und sie hätten fruchtlos mehrere Mittel versucht, um dieses Hinderniß mit Erfolg zu heben.

„Die weißen Galläpfel, sprechen die Verf., auf Scheele's Art behandelt, geben sehr bald einen reichlichen Satz, der weniger gefärbt, auch nicht so krystallinisch ist, als von den schwarzen, jedoch aus wirklicher Galläpfelsäure, ohne weitere Verbindung, besteht. Es scheint uns wahrscheinlich daß

6) Elémens de l'art de la teinture etc. Seconde édition par C. L. et A. B. Berthollet. T. 1. P. 104 u f. der Uebersetzung 1. Theil S. 112 u. f.

7) Man vergl. hierüber Davy's Beobacht. in dies. Journ. Bd. 1 S. 567 u. f. und in der vorhin citirten Abhandlung.

daß diese weiße Galläpfel eine größere Menge davon besitzen, indessen können wir, so weit unsere Versuche gehen, dies noch nicht als gewiß ausgeben. Wir verglichen die relativen Mengen von Gerbestoff in diesen beiden Galläpfelsorten, vermittelst Fällung mit Leimauflösung, erhielten aber von beiden gleich viel, so daß wir bis jetzt noch nicht bestimmen können, worin der, diese beide Sorten auszeichnende, beim Färben wahrgenommene, Unterschied liegt."

„Ein Theil der Galläpfelsäure ist gewiß schon in den Galläpfeln vorhanden; ob sich aber ein anderer Theil, während des langen Zeitraums, den das Scheele'sche Verfahren bedarf, nicht erst bilden sollte? Bis jetzt können wir diese Frage nicht beantworten, glauben aber mit Grunde, daß der Gerbestoff großen Theils zerstört werde, oder wenigstens eine Veränderung erleide, die der vorhin mit ihm in Verbindung befindlichen Galläpfelsäure zu krystallisiren gestattet; denn Scheele bemerkte, daß der Aufguß allen zusammenziehenden Geschmack verliere. Ein Theil desselben wird indessen durch die Galläpfelsäure selbst gegen diese Veränderung geschützt, während ihres Niederschlagens zurückgehalten und in ihre Krystallisation aufgenommen."

„Dieser zurück behaltene Antheil verändert eben ihre Farbe, und verhindert, die Eigenschaften derselben in ihrer Reinheit wahrzunehmen; durch wiederholtes Krystallisiren läßt er sich nicht absondern, sondern die Farbe wird, wegen der durch die Hitze eintretenden Zersetzung, nur noch dunkler. Wir versuchten verschiedene Mittel, sie davon zu

befreien; am besten gelang es uns, wenn wir sie mit frisch niedergeschlagenem Zinnoxyde behandelten: die Säure verliert dann, indem das Zinnoxyd den Gerbestoff zurückhält, ihre Farbe und krystallisirt in sehr weißen Nadeln, in welchem Zustande sie ganz dieselben Eigenschaften zeigt, wie die durch Sublimation erhaltene."

„Das Zinnoxyd, dessen man sich zur Reinigung der Galläpfelsäure bedient, scheint einen Theil davon an sich zu behalten und ihre Menge etwas zu verringern; die von Proust angeführte Zersetzung [8]) haben wir jedoch nicht bemerkt, wahrscheinlich, weil sie nur in demjenigen Theile der Säure vor sich geht, der mit dem Zinnoxyd in Verbindung tritt, den wir nicht weiter untersucht haben; und da er unmittelbar den Galläpfelaufguß mit dem Zinnoxyd behandelte, so konnte die Menge des Gerbestoffs alle bei ihm befindliche Galläpfelsäure bestimmen, mit in die Verbindung einzugehen, was nicht Statt hat, wenn man auf jene Art diejenige Galläpfelsäure behandelt, die nur noch einen kleinen Antheil von Gerbestoff enthielt. [9])

„Man kann die Galläpfelsäure auch noch durch Eiweiß reinigen, welches bei der Gerinnung durch Wärme zugleich mit sich den Gerbestoff abscheidet, es behält aber ebenfalls auch Galläpfelsäure zurück und auf der andern Seite bleibt ein Theil des Eiweißes in letzterer aufgelöst

4) Annales de Chimie T. 42. Scherer's Journal der Chemie Bd. 10. S. 9. u. f.

9) Vergl. auch Davy in der oben citirten Abhandlung S. 354.

und läßt sich nur mühsam durch wiederholte Krystallisation davon trennen; das erstere Mittel behält daher den Vorzug.“

„Deyeux behauptet, daß, wenn man die Säure, so wie ihre Verbindungen mit den Oxyden, destillirt, sich reines Sauerstoffgas entwickele und viel Kohle zurückbleibe. Wir haben jedoch bei dieser Destillation kein anderes Gas erhalten, als kohlensaures, wiewol wir sie, um die angegebene sonderbare Thatsache zu bestättigen, mit großer Sorgfalt anstellten.“

„Ein Unterscheidungsmittel derjenigen Substanzen, welche bloß Gerbestoff enthalten, besteht in dem schnellen Absetzen des durch Eisenauflösung bewirkten Niederschlages, und der Farbelosigkeit der darüberstehenden Flüssigkeit. Beides findet z. B. bei dem Catechu Statt; setzt man aber der Auflösung desselben nur etwas weniges Galläpfelsäure zu, so bleibt die überstehende Flüssigkeit sehr lange schwarz. Mehrere auf diese Weise geprüfte zusammenziehende Substanzen, die Eichenrinde unter andern, schienen uns keine Galläpfelsäure zu enthalten; außer den Galläpfeln gab nur noch der Smak Anzeigen darauf, der indessen auch nur wenig davon enthalten muß, da wir sie durch das Scheele'sche Verfahren nicht daraus darstellen konnten. Alle zusammenziehende Substanzen gaben uns gleichwol durch blaues Laccmuspapier Anzeigen auf Säure, die bei dem Catechu selbst sehr deutlich sind, wiewol man darin keine Galläpfelsäure vermuthen kann: so daß demnach die saure Beschaffenheit kein Beweis für die Gegenwart der letztern ist, sondern auch dem Gerbestoff zukommen kann oder von einer fremdartigen Säure herrührt.“

„Die Verwandtschaften des Gerbestoffs scheinen von denen der Galläpfelsäure sehr wenig abzuweichen, in Hinsicht derjenigen Verbindungen wenigstens, welche auf die Färbekunst Beziehung haben: die Verschiedenheiten, die man etwa noch bemerkt, scheinen uns aus ihrer verschiedenen Auflöslichkeit abzuleiten zu seyn."

„Alle Arten des Gerbestoffs scheinen in der Färberei brauchbarer als die Galläpfelsäure, wegen ihrer Neigung zum starren Zustande: denn erstlich bilden sie mit der Gallerte eine unauflösliche Verbindung, während die Säure damit flüssig bleibt; das Eiweiß indessen, welches mehr Neigung hat, sich zu coaguliren, als die Gallerte, kann auch mit der Säure eine unauflösliche Verbindung geben, zweitens bildet der Gerbestoff in den Eisenauflösungen einen Niederschlag, der sich schnell absetzt, während die Galläpfelsäure nur eine durchsichtige Flüssigkeit bildet, deren Farbetheile sich nur langsam, und bloß unter einigen Umständen, absetzen; drittens hat Proust bemerkt, daß die kohlensauren Alkalien und die meisten sehr auflöslichen Neutralsalze die Eigenschaft besitzen, durch ihre größere Verwandtschaft zum Wasser den Gerbestoff aus seinen Auflösungen zu fällen, auf welche Weise auch die Schwefelsäure wirkt [10]); endlich hat dieser Chemiker die schon sonst gemachte Beobachtung bestättigt, daß, bei mehrmahliger Abkochung der Galläpfel, die letztern Absüde keine Galläpfelsäure enthalten."

„Eben auch nur durch diese größere Neigung, starre

10) Vergl. hier Trommsdorff's Untersuchungen in diesem Journale Bd. 3. S. 111 u. f. G.

Verbindungen zu bilden, scheinen die Eigenschaften des Gerbestoffs, in Hinsicht auf die Färberei, von denen anderer Farbesubstanzen abzuweichen, bei welchen man jene Neigung nur in geringerm Grade findet. So bildet der Auszug des Campechen- und Fernambuckholzes mit der Gallerte keinen Niederschlag, was aber mit Eiweiß, durch Unterstützung mit Wärme, geschieht; der Auszug des Gelbholzes giebt mit Gallerte einen Niederschlag, und enthält folglich, nach Chaptal's und Proust's Beobachtung, eine dem Gerbestoff ähnliche Substanz: die nicht niedergeschlagenen Farbetheile geben ein helleres und lebhafteres Gelb als vorher, aber auch sie noch werden durch Gerinnung mit Eiweiß ausgeschieden."

„Es war zu bestimmen, was für Antheil, bei Bereitung schwarzer Farbebäder und in der sogenannten Gallung, die Galläpfelsäure und welchen der Gerbestoff habe. Es wurden daher Proben von Seide, Wolle und Baumwolle mit Galläpfelsäure gebeitzt und dann in Eisenauflösung gebracht: keine der Proben färbte sich schwarz und selbst die Baumwolle nahm keine Farbe an; ähnliche Proben hingegen, auf gleiche Weise mit Galläpfeltinctur gebeitzt, wurden schwarz. Bei umgekehrtem Verfahren, so nämlich, daß die Zeuge zuerst mit Eisenauflösung getränkt wurden, erhielten wir ein ähnliches Resultat. Wir überzeugten uns nachher, daß mit Hülfe des Gerbestoffs auch die Galläpfelsäure mit den Zeugen in Verbindung trete, daß demnach letztere in der Gallung sich mit zwei Substanzen, die mit Eisenauflösungen Schwarz zu geben im Stande sind, vereinigen; schwängert man Zeug mit Gerbestoff allein, so

erhält es auch eine schwarze Farbe. Zu letzterer tragen daher beide Substanzen das ihrige bei, wenn sie in Verbindung sind, und sind sie einzeln vorhanden, so bringt der Gerbestoff, aber nicht die Galläpfelsäure einen ähnlichen Erfolg hervor. Es ergiebt sich daraus, daß, da beide mit Eisenauflösung einen schwarzen Niederschlag geben, man über die Tauglichkeit verschiedener zusammenziehenden Substanzen zum Schwarzfärben aus der relativen Menge jenes Niederschlages wenigstens nahe genau urtheilen könne."

Auch Proust hat einige kurze Bemerkungen über die Darstellung reiner Galläpfelsäure mitgetheilt. [11]) Er findet das Scheele'sche Verfahren immer noch als das einfachste und ergiebigste. Strenge genommen sey es indessen nicht einmahl nöthig, den Gerbestoff zu zerstören, um die Säure davon zu scheiden: denn wenn man einen concentrirten Galläpfelauszug mit Oel bedeckt aufbewahre, setze er eine große Menge eines grauen Pulvers ab und zugleich Gruppen verwirrter und dicht zusammen gedrängter Krystalle. [12]) Der so bis auf einen gewissen Grad von Säure entblößte Auszug könne nun noch zur Darstellung des Gerbestoffs oder zur Bereitung von Tinte dienen.

Um die auf diese Art erhaltene Säure von dem noch dabei befindlichen Gerbestoff, den auch viermahliges Krystallisiren nicht absondern konnte, und der sie körnig und

11) Journal de Physique. Therm. XIII. T. L. XI. P. 117-118.

12) Auch Richter und Kunsemüller erhielten bekanntlich Galläpfelsäure durch bloßes Abdampfen des geistigen Auszugs des wässerigen Galläpfelextracts; von Crell's Annalen 1787 Bd. 1. S. 139 und Bd. 2. S. 413 — 431 §. 6 — 9. G.

braun mache, zu befreien, löset Proust sie in dem neun- oder zehnfachen Gewicht Wasser auf, filtrirt und setzt tropfenweise salzsaures Zinn zu. Die Farbe wird heller; es entstehen Flocken, die sich absetzen. Man filtrirt und raucht bis zur Hälfte ab: beim Erkalten bildet sich eine voluminöse Masse weißer, glänzenden, sehr feiner Krystalle, die man nur von der anhängenden Flüssigkeit befreien darf. Letztere disponirt man wiederum zum Krystallisiren, und reinigt die erhaltenen Anschüsse, wenn man will, noch ein Mahl. Den Rückstand kann man endlich zur Tinte anwenden.

Wenn man jene Operation mit 10 — 12 Unzen anstellt, und die Auflösung sehr concentrirt ist, so erhält man gleich Krystallanhäufungen, die so leicht und voluminöse sind, daß eine davon, die ungefähr 6 Zoll lang und ungefähr $1\frac{1}{2}$ Zoll breit und hoch ist, kaum 1 Unze wiegt.

Herr Fernandez beobachtete, daß der Same des Smacks, wenn er sich der Reife nähert, eine Flüssigkeit ausschwitzt, die auf seiner Oberfläche eintrocknet und einen Firniß um ihn bildet. Er fand, vor einigen Jahren, daß dieser Ueberzug, welcher klebrig ist und einen stark sauren, selbst angenehmen, Geschmack besitzt, freie Galläpfelsäure enthielte. Man darf, um dieselbe zu erhalten, die Samentrauben des Smacks bloß einige Augenblicke in Wasser tauchen: die Säure löst sich darin auf, färbt es schwach und das Häutchen bleibt geschmacklos zurück. In dem Samen selbst ist keine Säure enthalten.

Diese Flüssigkeit fället die Leimauflösung nicht; mit gelben Eisenauflösungen giebt sie einen reichlichen schwarzen

Niederschlag. Man läßt sie gelinde bis zur Syrupsdicke verdunsten, und thut dann Alkohol zu: dieser scheidet Schleim aus, worauf man die filtrirte Flüssigkeit wiederum abdunstet und die Säure in Verbindung mit ein wenig Extractivstoff erhält. Dies ist also ebenfalls eine Pflanze, die, wie die Kichererbse, zur Zeit der Reife eine Säure ausschwitzt. [13])

Die jüngste Untersuchung über die Galläpfelsäure und den Gerbestoff hat Bouillon-Lagrange mitgetheilt. [14]) Er legte sich, nach dem Zustande der ihm bekannten Kenntnisse von denselben, für seine Untersuchung folgende Fragen vor:

Kommt die unter dem Namen Gerbestoff bekannte Substanz in reinem Zustande vor (existe-t-elle dans son état de pureté)? Ist sie in allen Gewächsen, die sie enthalten, identisch? Ist sie in allen vorhanden, die man zusammenziehende und bittere nennt? Können die Verbindungen des reinen Gerbestoffs, im Fall es gelingt, ihn so darzustellen, als salzige betrachtet werden? Kann man den Gerbestoff als eine Art Radical der Galläpfelsäure ansehen? Wird in dem Scheele'schen Verfahren Galläpfelsäure gebildet?

In dieser ersten Abhandlung beschäftigt er sich 1. mit der Untersuchung des Aufgusses und Absudes der Galläpfel; 2. mit der Beschreibung des Verfahrens, den Gerbestoff darzustellen; 3. den physischen und chemischen Eigen-

13) Journal de Physique. Therm. XIII. T. LXI. P. 118.

14) Annales de Chimie; Brumaire an XIV. Nro. 167. T. LVI. P. 172 — 206.

schaften des Gerbestoffs: 4. den Verbindungen desselben mit Alkalien, Erden und Metallen; 5. mit der Untersuchung einiger Substanzen, worin man Gerbestoff muthmaßte. Eine zweite Abhandlung wird die Ausziehung und die Analyse der Galläpfelsäure zum Gegenstande haben, nebst einer Vergleichung der auf Scheele's und Deyeux's Art dargestellten.

1. Der Vfr. untersuchte zuerst den Unterschied in der Wirkung des Wassers auf die Galläpfel, je nachdem sie kalt oder siedend damit behandelt wurden, um sich durch die Resultate auf die vortheilhafteste Darstellungsart des Gerbestoffs leiten zu lassen. Es war, bei dieser Untersuchung, nur auf diesen und die Galläpfelsäure, keinesweges auf eine vollständige Analyse der Galläpfel angesehen.

Jene zweifache Behandlungsart giebt, in Hinsicht auf die Absonderung des Gerbestoffs, sehr abweichende Resultate. Die Abkochung läßt, beim Erkalten, eine sehr große Menge einer dicken, schmutzig grauen, elastischen, bei Berührung der Luft eine dunklere Farbe annehmenden Substanz fallen, welche, mit Kalk oder Kali gerieben, Ammonium entwickelt, in gelinder Wärme schmilzt, in kaltem Wasser wenig, weit mehr im heißen, auflöslich ist, beim Erkalten aber sich immer wieder ausscheidet, und in Auflösung das Lackmuspapier röthet. Der kalt bereitete Auszug hingegen giebt keinen Niederschlag; aller Gerbestoff bleibt aufgelöst.

Man sieht leicht, daß, wenn man sich zur Darstellung des letztern einer Abkochung bedienen wollte, die nach Abscheidung jener Substanz übrig bleibende Flüssigkeit eine

geringere Menge Gerbestoff enthalten müsse. Der noch zurückbleibende Antheil des letztern wird nur vermittelst der Galläpfelsäure aufgelöst erhalten. Diese Beobachtung leitete den Vfr. auf ein Verfahren, die Galläpfelsäure in weit kürzerer Zeit, als auf Scheele's Art darzustellen.

Wie Deyeux fand der Vfr., daß man die Ausziehung 18—20 Mahl wiederholen müsse, um die Galläpfel ganz zu erschöpfen. Immer aber gab ihm der Auszug Anzeigen auf Säure und fällete die Leimauflösung; er konnte nie bloß Gerbestoff allein in den letzten Flüssigkeiten finden, wie Berthollet (mit Proust) behauptet, und er glaubt, daß, wenn man durch wiederholtes Abkochen und Aufgießen dahin gelangt, die Galläpfel ganz von Galläpfelsäure zu entblößen, sie dann auch keinen Gerbestoff mehr enthalten.

Die Mineralsäuren und einige vegetabilische gaben dem Vfr. die schon von Deyeux, Dizé und Proust angegebenen Resultate. Der durch dieselben enthaltene Gerbestoff sei nie rein; indessen enthalte er weniger extractartige färbende Substanz, als der auf andere Weise dargestellte.

Von seinen Beobachtungen, welche die bereits von mehreren [15]) über die Fiedler'sche Darstellungsart der Galläpfelsäure und das Verhalten der Thonerde zum Galläpfelaufguß gemachten bestättigen, ist hier anzuführen, daß

15) Vorzüglich von Davy in diesem Journale Bd. 1 S. 568 und Bd. 4 S. 354 und Dörffurt, Neues deutsches Apothekerbuch Bd. 2. Abthl. 1. S. 106—110.

verdünnte Salzsäure die gelbe, sorgfältig ausgewaschene, Verbindung, welche durch Sieden von, durch Ammonium frisch gefällter, Thonerde mit Galläpfelaufguß entsteht, in der Hitze schnell auflöse und sich beim Erkalten eine braune, getrocknet brüchige, herbschmeckende, keine Feuchtigkeit anziehende Substanz abscheide, die im Wasser auflöslich ist und aus Gerbestoff mit einem Antheil zurückbehaltener Galläpfelsäure bestehe. Aus letzterm Grunde mögte die Fiedler'sche Methode auch wol nicht, wie Dörffurt meint, zur Darstellung reinen Gerbestoffs anwendbar seyn, wenn sich die galläpfelsaure Thonerde nicht durch Auswaschen gänzlich fortschaffen läßt.

Ueber die Wirkung des Kalkwassers hat der Vrf. einige genauere Beobachtungen gemacht: es bewirkt im Galläpfelauszuge einen Niederschlag, der sich sogleich wieder auflöst, was so lange fortwährt, als noch Säureüberschuß in der Flüssigkeit ist. Endlich entsteht ein bleibender weißer Niederschlag, ein Kalktannat, welches nicht, oder doch nur sehr wenig oxydirt ist: denn sobald als es Sauerstoff absorbirt, nimt es eine grüne Farbe an.

Setzt man mehr Kalkwasser zu, so ist der Niederschlag anstatt weiß, hellblau; die überstehende Flüssigkeit fället die Leimauflösung nicht mehr, giebt aber mit Eisenauflösung eine schöne blaue Farbe. Fährt man mit Zugießung des Kalkwassers noch länger fort, so erscheint der Niederschlag sehr schön blau, was bei Erhitzung der Flüssigkeit alsbald in Grün übergeht. Ein neuer Zusatz von Kalkwasser endlich, löset den Niederschlag zum Theil wieder auf; es bleiben bloß einige röthliche Flocken übrig.

Beide Niederschläge, der weiße wie der blaue, wurden ausgewaschen und getrocknet. Der weiße wurde grünlichgrau, besaß keinen Geschmack, schmolz nicht in der Hitze, war im Wasser nicht auflöslich, wohl hingegen in schwacher Salzsäure. Diese Auflösung besaß, obgleich sauer, einen herben Geschmack, machte Eisenauflösung schwarz und fällete die Leimauflösung. Der blaue Niederschlag hatte beim Trocknen eine schwärzliche Schattirung angenommen war geschmacklos und in siedendem Wasser, welches seine Farbe in die dunkelgelbe umänderte, zum Theil auflöslich, schwefelsaures Eisen bewirkte in dieser Auflösung einen schwarzen Niederschlag; Leimauflösung hingegen gar keine Veränderung. Aus dem Angeführten schließt der Vfr., daß der erstere Niederschlag ein Kalktannat, mit etwas Galläpfelsäure verbunden, und der zweite galläpfelsaurer Kalk, mit ein wenig Extractivstoff sey.

Die Resultate der Behandlung mit Kalkwasser werden, wie man leicht einsieht, nach der Verfahrensart verschieden seyn: unterbricht man die Fällung, wenn noch mehr eines weißen Niederschlags entstehen kann, so wird der bereits entstandene den Gerbestoff rein, ohne Galläpfelsäure enthalten; treibt man sie so weit, bis der Niederschlag schön blau ist, so wird der folgende, nach Absonderung des aus Kalktannat und Kalkgallat bestehenden ersten, nur Kalkgallat seyn ꝛc. ꝛc.

Die kaustischen und kohlensauren Alkalien (Kali, Natron und Ammonium) gaben dem Vfr. dieselben Erscheinungen mit dem Galläpfelaufguß, wie sie bereits von Deyeux beobachtet worden. Er gedenkt bei dieser Gelegenheit der bereits auch von Trommsdorf (in diesem Jour-

nal Bd. 3. S. 117 u. f.) geprüften Meinung Proust's, daß die kohlensauren Alkalien nicht sowol dadurch den Gerbestoff aus dem Galläpfelaufgusse fälleten, weil sie sich mit der Säure des letztern, die ihn auflöslich macht, verbänden, sondern durch ihre Anziehung zum Wasser, wiewol sie durch ersteres allerdings auch mitwirkten und daher mehr Gerbestoff fällen könnten als Salze, die bloß durch letztere thätig sind. Er bemerkt, daß man den Erscheinungen nach, nämlich dem erfolgenden Aufbrausen, dem Verschwinden der sauren Reaction in der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit, allerdings die Wirkung der Alkalien auf jene Weise erklären müsse, wobei er aber wol nicht die Erscheinungen in ihrem Umfange beachtet zu haben scheint, da er die von Trommsdorf und Davy ausgeführte Reaction des Kali auf den Gerbestoff selbst übersieht. In Hinsicht auf das Verhalten verschiedener Neutralsalze bemerkt der Vfr. daß der durch essigsaures Kali gefällete Gerbestoff auflöslicher sey, als der durch kohlensaures erhaltene, weil ersterer etwas von dem Salze zurückbehält; daß das salzsaure Ammonium einen weit häufigern Nieschlag, als der salzsaure Kalk bewirke: was nicht geschehen könnte, wenn Prousts Theorie richtig wäre; daß eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Kali einen sehr reichlichen Niederschlag, die des schwefelsauren Natrum dagegen fast gar keine Veränderung bewirke. In die Beschaffenheit dieser Niederschläge und die Ursache ihrer Entstehung läßt er sich übrigens nicht weiter ein.

2. Die Darstellung des Gerbestoffs schien dem Vrf., nachdem er Proust's Methoden und die Merat's [16])

16) S. Scherer's Journal Bd. 10. S. 87 u. f.

unzulänglich befunden, folgendes Verfahren in einem reinern Zustande, als man ihn bisher gekannt habe, zu bewirken. Er gießt in einen kaltbereiteten Galläpfelaufguß so lange eine Auflösung von krystallisirtem kohlensauren Ammonium als beim Umschütteln noch ein Aufbrausen erfolgt und die Flüssigkeit sich noch trübt. Wenn letzteres nicht mehr erfolgt, bringt man den Niederschlag auf ein Filter, und wäscht ihn so lange mit kaltem Wasser, bis er ungefärbt ist, wobei man die Einwirkung der Luft abhalten muß. Der ausgewaschene Niederschlag wird in einem Kolben mit Alkohol von 40° B. durchgeschüttelt und so oft damit ausgezogen, als der Alkohol noch die Lacmustinctur röthet. Die erstern Tincturen geben mit Kalkwasser einen sehr schön blauen Niederschlag, wogegen die letzte einen nicht blaugefärbten flockigen giebt; dieser Alkohol fället auch die Leimauflösung. Den ausgezogenen Rückstand muß man auf ein Filter bringen, und ihn durch Pressen zwischen vielfachem Druckpapier von Feuchtigkeit zu befreien suchen; denn bei dem gewöhnlichen Trocknen würde er leicht durch die Luft verändert werden, und nicht stets identisch ausfallen. — Ueber die Gründe, welche ihn bestimmen, den durch dieses Verfahren dargestellten Gerbestoff für rein zu halten, sagt der Vfr nichts, und die Zweifel, die nach dem, was Trommsdorff und Davy über die Verhältnisse des Ammonium zum Gerbestoff beobachtet haben, aufstoßen müssen, werden auch durch das Nachfolgende, was er über die Eigenschaften seines Gerbestoffs sagt, nicht ganz gehoben.

3. Der auf eben gedachte Art dargestellte Gerbestoff ist weiß, besitzt einen sehr herben, bittern Geschmack, und

röthet die Laccmustinctur. Den Sonnenstrahlen ausgesetzt schwärzt er sich auf der Oberfläche, besonders wenn er frisch ist; wenn er trocken und pulverig ist, erleidet er wenig Veränderung, indessen bräunt er sich immer ein wenig. Wenn er einige Tage der Luft ausgesetzt gewesen, ist seine Auflöslichkeit nicht mehr die nämliche, er verändert jetzt die Laccmustinctur.

Läßt man Sauerstoffgas durch Wasser treten, worin man vorläufig Gerbestoff zerrührt hat, so röthet die Flüssigkeit die Laccmustinctur.

Welchem Grade der Hitze man auch den Gerbestoff aussetzt, schmilzt er doch nicht, er trocknet aus und erweicht sich; seine Kohle ist leicht einzuäschern, die Asche ist weiß, verändert sich nicht an der Luft, und besteht aus schwefelsaurem Kali und kohlensaurem Kalk und Kali, letzteres in sehr geringer Menge. Der auf Proust's Art dargestellte Gerbestoff hingegen erweiche sich leicht in der Hand, besonders wenn er noch etwas Feuchtigkeit enthält; er schmelze sehr leicht in gelinder Wärme, daher es auch beim Trocknen großer Vorsicht bedürfe; durch Glühen im Platintiegel lasse er eine voluminöse, schwer einzuäschernde Kohle zurück; die weiße Asche werde an der Luft grün und enthalte sehr viel Kali, welches von dem zur Ausscheidung angewandten herrühre.

Proust erhielt durch trockne Destillation seines Gerbestoffs eine salzige Flüssigkeit, woran man den Geruch nach Ammonium unterschied, und welche die Eigenschaft besaß, rothe Eisenauflösungen zu schwärzen, eine Eigenschaft, die man, nach ihm, einer kleinen Menge unzersetzt

verflüchtigtem Gerbestoff zuschreiben muß, und nicht der Galläpfelsäure, weil die Flüssigkeit mit Alkalien nicht grün werde. Brenzliches Oel wurde nur sehr wenig, wegen seiner Dicke im Retortenhalse zurückbleibendes, erhalten. [17]) Bouillon-Lagrange gab der seinige gleiche Resultate, nur erhielt er auch sublimirte Galläpfelsäure, die auch in der übergegangenen Flüssigkeit befindlich war und sich, nach ihm, gebildet hat. Da Trommsdorff aus seinem Gerbestoffe auf diese Weise keine Galläpfelsäure erhielt (S. dieses Journal Bd. 3. S. 115) so folgt daraus, daß der von ersterm dargestellte entweder sich in einem Zustande befinden müsse, der ihn leichter in einen saurern übergehn läßt, oder daß die erhaltene Säure noch, von der Bereitung her, mit ihm verbunden gewesen seyn müsse.

Wasser löst den obigen Gerbestoff kalt nur in geringer Menge auf, siedend viel mehr, trübt sich aber wieder beim Erkalten.

Kaustische Alkalien wirken lebhaft darauf: reibt man sie damit zusammen, so wird die Masse braun, flüssig, es entwickelt sich Ammonium.

Concentrirte Schwefelsäure löst ihn auf, verkohlt ihn es entwickelt sich schwefelige Säure; verdünnte Schwefelsäure löst ihn kalt nicht gänzlich auf; sehr schwache Salpetersäure, in geringer Menge, erweicht den Gerbestoff, die völlige Auflösung erfolgt erst in einigen Stunden, Eisen- und Leimauflösung bewirken darin keinen Niederschlag, Kalkwasser

17) Annales de Chimie T. XXXV. P. 34 — 35.

wasser giebt ihr eine Rosenfarbe, durch Erhitzen und nachheriges Verdunsten giebt sie, unter Entwickelung von Salpetergas und Kohlensäure, Sauerkleesäure; Salzsäure löst den Gerbestoff kalt nicht auf; durch Erhitzung erhält man eine in der Wärme elastische Masse, die beim Erkalten hart und brüchig wird.

Die oxydirte Salzsäure gab dem Verf. ein Resultat, welches interessant wäre, wenn der Zweifel über die Reinheit seines Gerbestoffs gehoben würde. Er that letztern, frischbereitet, mit concentrirter oxydirter Salzsäure in eine Flasche; nach einigen Stunden hatte die Säure den Geruch verloren. Leimauflösung bewirkte in der abgegossenen Flüssigkeit einen schwachen Niederschlag. Zu dem noch unaufgelösten Gerbestoff wurde wieder frische Säure gethan und so fort, bis er sämmtlich aufgelöst war, wobei aber die erstere immer vorher abgegossen wurde. Sämmtliche Flüssigkeit wurde zusammengegossen (es ist von Wichtigkeit, nicht zuviel oxydirte Salzsäure anzuwenden, weil dann die neugebildete Säure wieder zerstört würde; ob ihrer genug sey, kann man durch etwas zugesetztes schwefelsaures Eisen erfahren), ungefähr zur Hälfte abgedampft und hierauf, zu einem Theil derselben, schwefelsaures Eisen gethan, welches sogleich eine schöne blaue Farbe gab, die sich auch durch Stehenlassen nicht veränderte. Der andere Theil der Flüssigkeit wurde, bei gelinder Wärme, bis zur Trockne verdunstet. Der Rückstand besaß keinen herben Geschmack; durch Destillation aus einer Retorte, bei sehr gemäßigtem Feuer, wurden daraus, außer einer

übergegangenen, bloß reine Salzsäure enthaltenden, Flüssigkeit, im Halse der Retorte kleine, sehr feine Krystalle erhalten, die der Verf. für Galläpfelsäure erkannte.

4. Wir wollen, was der Verf. von den Verbindungen des Gerbestoffs mit Basen sagt, mit Rücksicht auf bereits Vorhandenes zusammenziehen. Er bemerkt, daß diese Verbindungen einige Schwierigkeiten hätten, in Hinsicht auf den Zustand des Gerbestoffs, der, je nachdem er getrocknet worden, oder der Luft ausgesetzt gewesen, wesentlich verschieden wäre; man müsse ihn daher stets frisch anwenden.

Kalk-, Baryt-, Strontianwasser fällten die Auflösung des Gerbestoffs: ersteres als ein dunkelgrünes, sich schnell absetzendes, beim Trocknen heller werdendes, Präcipitat; das zweite als grünliche, sehr schwere Flocken, die beim Trocknen dunkelbraun werden, die überstehende Flüssigkeit blieb hellgrün, enthielt aber keinen Baryt; das letzte giebt einen, im feuchten Zustande, hellgrünen, trocken grauen Niederschlag. Alle sind im Wasser unauflöslich. — Essigsäure und schwache Salzsäure lösten, in der Wärme, das Kalktannat auf; es schieden sich beim Erkalten braune Flocken von Gerbestoff aus. — Auch die Verbindung mit der Thonerde, zu deren Kenntniß übrigens nichts hinzukommt, setzte, auf letztere Weise behandelt, den Gerbestoff wieder rein ab.

Gerbestoff, zu schwacher kaustischer Kaliauflösung bis zur Sättigung gesetzt, färbt die Flüssigkeit, welche nun nicht auf Leimauflösung reagirt, mit schwefelsaurem Eisen

aber einen schmutzigen bläulichen, sich schnell absetzenden, Niederschlag giebt. Bis zur Trockne verdunstet bleibt eine, bräunliche, glänzende, an der Luft nicht feucht werdende Masse zurück, welche durch Erhitzung in einem Tiegel, jedoch schwer und nur bei starkem, lange anhaltendem Feuer, zersetzt wird und das Kali zurück läßt.

Natron gab dem Verf. ähnliche Resultate; beim Ammonium konnte er keine Sättigung mit dem Gerbestoff zu Stande bringen, es scheine zwischen ihnen beiden nur wenig Anziehung Statt zu finden, und Wärme sey schon hinreichend, um das wenige dem Gerbestoff beigemischte Ammonium zu verjagen: Behauptungen, denen Trommsdorff's Versuche (dies. Journ. Bd. 3. S. 144 — 145) widersprechen.

Neutralsalze, mit alkalischer Basis, sah der Verfasser keine Veränderung bewirken, nur das kohlensaure Kali und Natron hätten die Eigenschaft, die Auflösung des Gerbestoffs zu begünstigen, und sich damit, ohne das mindeste Aufbrausen, zu verbinden; es wäre vielleicht gar nicht einmahl Verbindung vorhanden: womit frühere Beobachtungen ebenfalls nicht vereinbar sind.

Auf einige Metalloxyde wirkt der Gerbestoff sehr auffallend, nur erlangt er, bei dieser Verbindung, andere Eigenschaften: das Oxyd tritt Sauerstoff an ihn ab, und der oxydirte Gerbestoff unterscheidet sich wesentlich von dem nichtoxydirten.

Eisenoxydul sättigt man mittelst langem Sieden mit

Gerbestoff. Auch mit dem rothen Oxyde bewirkt man auf diese Weise die Verbindung, welche schwärzlich braun ist.

Rothes Bleioxyd, womit man eine Auflösung von Gerbestoff sieden läßt, giebt eine dunkelbraune Substanz; die Flüssigkeit behält keinen Gerbestoff aufgelöst. Man kann dieses Tannat durch Schwefelsäure zersetzen, die sich mit dem Oxyde verbindet, welches dagegen den Gerbestoff, in oxydirtem Zustande, an die Flüssigkeit überläßt.

Das rothe Quecksilberoxyd vereinigt sich ebenfalls mit dem Gerbestoff; das Product ist dunkelbraun; ein Theil des Oxydes wird zu Metall reducirt.

Die metallischen Salze werden durch den reinen Gerbestoff zersetzt:

Eine concentrirte, heiße Auflösung des letztern, frisch bereiteten, in eine Auflösung von essigsaurem Blei gegossen, entwickelte sogleich einen lebhaften Geruch nach Essigsäure und es entstand ein weißgrauer, schwerer Niederschlag. Man kann durch eine hinlängliche Menge des Gerbestoffs das essigsaure Blei vollständig zersetzen, so daß Schwefelsäure und hydrothionsaures Kali kein Blei mehr in der Flüssigkeit anzeigen. Der Niederschlag wurde nachher mit heißem Wasser ausgewaschen, bis in dem abgegossenen durch Schwefelsäure keine Trübung mehr bewirkt wurde. Nach dem Trocknen wurde eine grünliche, durch Berührung der Luft bald braun werdende, Substanz erhalten. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt dieses Tannat, und die Flüssigkeit behält Gerbestoff aufgelöst; schwache Salpetersäure löst es in der Wärme gänzlich und klar auf, beim Erkalten aber

setzt sich Gerbestoff ab. Es scheint, daß das salpetersaure Blei einen Antheil davon zurückbehalte, denn Leim- und Eisenauflösung bilden in der Flüssigkeit Niederschläge.

Bei den Kupfersalzen ist die Zersetzung, wieviel Gerbestoff man auch zusetzen mag, nie vollständig, die salzige Flüssigkeit behält, wenn man sie auch siedet, immer Gerbestoff zurück. Der wirklich erfolgende Niederschlag setzt sich bald ab, ist jedoch leichter als der mit Blei; frisch und unter Wasser ist er fahlbraun, wird aber beim Trocknen dunkler. Starke Säuren zersetzen ihn und scheiden den Gerbestoff ab.

Schwefelsaures Manganes wird schön hellgrün gefället, der Niederschlag bräunt sich aber in der Wärme oder bei Berührung der Luft sehr schnell.

Auch das neutrale salpetersaure Quecksilber wird zersetzt, der Niederschlag ist sehr hellgelb.

Salpetersaures Silber wird, nur wenn beide Auflösungen concentrirt sind, röthlich braun gefällt.

Das, durch Zersetzung des schwefelsauren Eisens erhaltene, Eisentannat, ist das einzige, dessen Farbe, frisch schön dunkelblau, trocken sehr schön schwarz, beständig ist. Es scheint, daß die Anziehung des Gerbestoffs zum Eisenoxyd stärker ist als zu allen übrigen, das Bleioxyd ausgenommen, da man eine vollständige wechselseitige Zersetzung der Auflösungen des Gerbestoffs und des schwefelsauren Eisens bewirken kann. Wird das ausgewaschene Eisentannat in Salzsäure aufgelöst, so bewirkt Baryt in der Auflösung keinen Niederschlag, so daß also kein schwefelsaures Eisen in dem Tannat zurückbehalten wird.

Der Verf. schließt aus dem Vorhergehenden, daß der Gerbestoff einige Verwandtschaft mit den fixen Alkalien, eine stärkere mit den Erden und erdigen Alkalien habe und sie neutralisire, und daß seine Verwandtschaft mit den Metallen stärker als mit allen übrigen Substanzen sey.

5. In Hinsicht der Untersuchung derjenigen Substanzen, worin man Gerbestoff vermuthet, bezieht sich der Vfr. auf Proust's [18]) und Davy's [19]) Untersuchungen. Er fügt nur noch einige vergleichende Versuche über das Catechu hinzu; von denen hier die, die des letztern ergänzenden, folgen.

Einige schwefelsaure Neutralsalze bewirken, wie die kohlensauren Alkalien, eine nur geringe Trübung; das salzsaure Ammonium und der salzsaure Baryt bilden einen merklichern Niederschlag.

Wie viel Leimauflösung man auch zu einem Auszuge des Catechu setzen mag, so erhält die über dem, weniger reichlichen und viel stärker gefärbten als aus Galläpfeln, Niederschlage stehende, einen bittern Geschmack behaltende, Flüssigkeit mit schwefelsaurem Eisen immer noch eine grüne Farbe.

Beim Reiben des Catechu mit kaustischem Kali entwickelt sich Ammonium. Der spirituöse Auszug röthet die Laccmustinctur, selbst stärker als der wässerige, und wird mit schwefelsaurem Eisen grün. Er läßt beim Verdunsten eine glänzende, firnißähnliche Substanz zurück, die sich in

18) Scherer's Journal Bd. 10. S. 91 u. f.
19) In diesem Journal Bd. 4. S. 343. u. f.

durchsichtigen Schuppen ablösen läßt und an der Luft keine Veränderung erleidet.

Im Feuer blähet das Catechu sich auf, schmilzt und verkohlt sich. Die Asche ist weiß, leicht und enthält schwefelsauren und kohlensauren Kalk, salzsaures Kali, Eisenoxyd und ein wenig Kieselerde. Bei der Destillation für sich giebt es eine saure Flüssigkeit, essigsäures Ammonium, womit schwefelsaures Eisen schön dunkelblau wird.

Durch Behandlung mit Salpetersäure erhält man daraus Sauerkleesäure mit der, neuerdings von Fourcroy und Vauquelin untersuchten, aus stickstoffhaltigen Substanzen durch Salpetersäure darstellbaren, gelben Substanz verbunden.

Der Verfasser schließt: das Catechu sey aus Gerbestoff Extractivstoff, Schleim, Galläpfelsäure, Stickstoff und einigen Salzen zusammengesetzt. Aber der Gerbestoff sey darin in geringerer Menge, als in den Galläpfeln, und in einem andern Zustande vorhanden; er scheine bereits oxydirt zu seyn und man könne den aus den Galläpfeln von ähnlicher Beschaffenheit darstellen.

Die darin befindliche Galläpfelsäure unterscheide sich auch von der aus den Galläpfeln: sie gebe mit schwefelsaurem Eisen nie eine blaue, sondern stets eine grüne Farbe. Was den Extractivstoff beträfe, so sey es unmöglich, ihn vom Gerbestoff zu befreien; diese beiden Substanzen wären oxydirt und so genau verbunden, daß man sie nicht in den Zustand, in welchem sie sich in den Mutterpflanzen befänden, zurückführen, d. h. mit den Characteren des reinen Gerbestoffs und Extractivstoffs darstellen könne.

Der Vfr. glaubt endlich nicht, daß man mehrere Arten von Gerbestoff annehmen könne, wie Proust vorgeschlagen, indem diese Substanz in den Gewächsen immer dieselbe sey und die Veränderung, welche sie erleide und wodurch die Abweichungen in ihr bewirkt würden, nur von den Mitteln, die man zu ihrer Auszziehung anwende oder von den Verfahrensarten der Kunst bei Bereitung eingedickter Säfte und trockner Extracte herrührten. Ueberhaupt sey diese Substanz eine von denen, die am meisten für Veränderung empfänglich und am schwersten zu erkennen sey: die Berührung der Luft sey hinreichend, um Modificationen herbeizuführen.

II. Correspondenz; Notizen.

1. Correspondenz.

2.

Aus einem Schreiben aus Wien, 6. Febr. 1806.

— Seit die Franzosen hier einrückten und das Laboratorium im Gießhause, mit der dazu gehörigen Bibliothek, in Beschlag nahmen und distrahirten (sie haben sonst keine literarische Anstalt gekränkt,) seit dieser Zeit ist es mit unsern chymischen Instituten vollends aus.

Gimbernat analysirte mit Jacquin die Bäder von Baden und fand hier wieder seinen Stickstoff.

Ob Chenevix in Bukarest, wo der Spanische Gesandte, mit dem er nach Constantinopel reisen wollte, starb, sich trennte, weiß ich nicht. Die Gemahlin des Gesandten wollte von Warna zur See nach Constantinopel: ein Sturm überraschte sie und die ganze Ambassade wurde für verloren gehalten und in unsern Zeitungen angekündigt, bis gestern die Hofzeitung meldete, daß das Schiff an die Küsten von Natolien verschlagen worden und zu Herakleum glücklich eingelaufen sey. Auf jeden Fall ist also Chenevix nicht ertrunken.

Ich mögte nicht, mit Ramond, jenen Staub (S. oben) für zersetzten Glimmer halten, sondern vielmehr für verwitternde Flechten, von welchen z. B. der sogenannte Byssus Jolithus mehrere 50 Klafter hohe Felsen ganz roth färbt. Diesen Staub wäscht dann der Regen, Ne-

bel (der allmächtige Nebel auf Alpen) ab und führt ihn auf den Schnee hin. Ich fand diesen Staub auch auf unsern Kalk-Alpen, wo kein Blättchen Glimmer ist. Daß Ramond solches Pulver von den Glimmerblättchen abkratzte, beweiset nur, daß diese auch mit Byssus oder x, y überzogen waren. *

2. Notizen.

4. Ueber Filtrirapparate überhaupt und ins besondere über den von Smith und Cuchet in Paris.

Von Dr. Eimbke zu Travensalze.

Durch die Güte eines meiner Freunde erhielt ich diesen Herbst eine Filtrirmaschine von Smith und Cuchet in Paris. Bei dem Transport gerieth sie in Unordnung, wodurch sich die Gelegenheit darbot, sie genauer zu untersuchen. Da, soviel mir bekannt ist, das Innere derselben weder genau beschrieben noch chemisch untersucht ist, [1]) so erfolgt hierbei eine Abbildung und Beschreibung derselben. Man kann sich auf die Genauigkeit der Untersuchung völlig verlassen, sie ist, bis auf den Inhalt der Substanzen bei P und Q, nach den Regeln der chemischen Analyse mit der erforderlichen Vorsicht unternommen. Der unvollkommene Zustand, worin ich die Maschine erhielt, ließ es nicht zu, mit Gewißheit zu bestimmen, was eigentlich in P und Q sich befand, doch schien mir der obere Theil ledig und das Uebrige mit $\frac{1}{3}$ Braunstein

1) Eine Beschreibung und Abbildung von Hrn. Frick findet man in Scherer's Journal Bd. 10. S. 411 u. f. Da der Verfasser neue Beobachtungen darüber und allgemeinere Bemerkungen beibringt, wird die nochmahlige Beschreibung ihren Platz wol verdienen. G.

und $\frac{2}{3}$ Sand angefüllt, wie in der Beschreibung angeführt ist.

Die ganze Maschine, eine von denen, die zum häuslichen Gebrauch bestimmt sind, ist von Holz in Gestalt einer länglichen Vase.

(Taf. 1.) Der Körper der Vase ohne Fuß, ist 2 Fuß 6 Zoll lang; oben bei A B 1 Fuß $3\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser und unten bei dem Hahn 6 Zoll. Die Beschreibung der Figur wird das Uebrige von selbst lehren.

Beschreibung der Figur.

AB CD. ein senkrechter Durchschnitt der Filtrirmaschine, E. der obere Theil, worin das zu filtrirende Wasser gegossen wird.

F. der Deckel.

G. ein Boden von Zinn, der fest aufgekittet ist und den Filtrirapparat deckt. In der Mitte befindet sich ein ungefähr 2 Zoll weiter erhobener Rand, in dessen Boden sich Löcher befinden. Bei dem Gebrauche wird noch eine runde, mit einem Waschschwamm versehene, Kapsel darüber gelegt, wodurch die groben Unreinigkeiten verhindert werden, mit in dem Filtrirapparat zu dringen.

H ist die erste Sandschichte von ungefähr 1 Zoll Breite.

I.. eine Schichte von $\frac{1}{3}$ Sand und $\frac{2}{3}$. gewöhnlichem Braunstein, $\frac{3}{4}$ Zoll breit.

K. eine Sandschichte von $\frac{1}{4}$ Zoll.

L. dieselbe Mischung von I. 1 Zoll breit.

M. Sandschichte von $\frac{1}{2}$ Zoll.

N. Kohlenschichte von gröblich gestoßenen Büchenkohlen, 3 Zoll breit.

O. Sandschichte von 1 Zoll Breite.

P. Q. ein runder nach unten offener Topf, 5 Zoll hoch, im Boden 7 und bei der Oeffnung 8 Zoll im Durchmesser. Dieser ist auf den wasserdichten Mittelboden der Vase aufgestülpt. Unter ihm befindet sich der mit einem weiten und kurzen Halse versehene Trichter.

R. in demselben liegt ein mit 3 kleinen Füßen versehener Rost.

S. auf welchem ein Schwamm sich befindet, der in der Zeichnung durch Puncte angedeutet ist.

In dem Topf P. Q. schien bis an den Rand des Trichters sich eine Mischung von $\frac{1}{3}$ Braunstein und $\frac{2}{3}$ Sand zu befinden, aber in P. schien gar nichts zu seyn und in dem Trichter R. war ganz gewiß Sand.

T. ist der Behälter, worin sich das filtrirte Wasser sammelt, und vermittelst des Hahns abgelassen werden kann.

U. V. sind zwei Röhren von Blei, wovon die eine, welche bis an den Mittelboden, an welchem sie befestigt ist, herab geht, in der Zeichnung eigentlich nur sichtbar ist. Die andere, von der erstern gedeckt, geht bis an den Boden G. in welchem sie eingelöthet ist. Beide dienen um die atmosphärische Luft abzuleiten.

In der Mischung von Sand und Braunstein zeigte sich bei der Untersuchung etwas, obgleich nur sehr wenig, Kohle, die ich daher nicht für einen wesentlichen Bestandtheil dieser Schichten halte. Der Sand ist gelb, die Kohle schwarz und die Braunsteinschichten grau gezeichnet. Wie das Wasser erst fällt, und darauf in diese Maschine steigt, ist genugsam bekannt, daher dieses übergangen wird.

Auf eben beschriebene Art habe ich die Maschine aufs neue wieder gefüllt und sie vollkommen von derselben Wirkung, wie die von Smith und Cuchet, erhalten.

Man sieht sehr leicht, daß diese Maschine zum Filtriren des Wassers zwar ohne Nachtheil gebraucht werden kann, aber zum Filtriren der Salze, Säuren und anderer Flüssigkeiten durchaus nicht anzuwenden, sondern hierzu lieber ein, aus bloßem Sande mit Kohlenstaub in abwechselnden Schichten verfertigter Filtrirapparat vorzuziehen ist. Auch dieser verändert die salzigen Flüssigkeiten, wenn er nicht so eingerichtet ist, daß sie schnell durchlaufen, was durch groben Sand und nur gröblich gestoßene Kohlen bewirkt werden kann. Diese letztern Filtrirapparate, mit welchen von mir, ehe ich den Pariser untersucht hatte, sehr viele Versuche angestellt sind, entfärbten die salzigen und sauren Flüssigkeiten weit besser, als die von Smith und Cuchet. Die Mutterlauge unserer Saline wird durch

die einfachen Filtrirapparate gänzlich entfärbt und durch die Pariser nur zur Hälfte; die aus letztern behält ihre Farbe auch bei mehrmahliger Wiederholung des Filtrirens zurück. Thonarten, weiße, blaue, gelbe und andere, gebrannt oder ungebrannt, taugen nicht zum Filtriren salziger Flüssigkeiten. Eben so wenig irgend eine Kalkart. Filtrirapparate von gewaschenem und geschlämmtem Sande mit Kohlen, gröblich gestoßen, entfärben die salzigen Flüssigkeiten am besten und sind den bloßen Kohlen vorzuziehen. Nur dauren ihre entfärbende und reinigende Eigenschaften nicht so lange, als die der von Smith und Cuchet verfertigten, sondern man muß sie bald mit andern verwechseln, wie bei dem einfachen Kohlenpulver. Woher rührt also die fortdauernde Wirkung der Pariser Apparate? Unstreitig von dem Braunstein, aber wie: ob durch Verlust des Sauerstoffs? Daß eine Art von Niederschlag der farbigen und fauligen Theile Statt finden sollte, ist nicht glaublich, da ein solcher eine sehr merkbare chemische Veränderung der Bestandtheile der Flüssigkeiten durchaus voraussetzt. Enthält der Sand Kalktheile und wird noch dazu vor dem Gebrauche geglühet, so kann allerdings ein Niederschlag Statt finden und sich die faulende Materie, wie bei den Lackfarben mit der in der Flüssigkeit befindlichen Erde verbinden und niederschlagen, wie dies bei der Entfärbung der Soole durch Kalk geschieht. Daß aber reiner Sand das Salzwasser, das man dadurch filtrirt eines großen Theils seines Salzgehalts berauben soll, wie Herr Professor Gilbert in den Annalen der Physik Bd. 16. Stück 2. Pag. 247 behauptet, habe ich nicht finden können; wohl vermindert er die Löthigkeit der meisten Soolen, welche aber bei diesen nicht allein von Salztheilen abhängt, sondern von deren sehr fein zertheilten Thonerde und andern zufälligen Bestandtheilen, wie die Analyse des Schaumes der Salzpfannen deutlich nnd unwidersprechlich lehrt. Auf jeden Fall scheint die Wirkungsart der Kohlen und der Filtrirapparate noch ganz und gar nicht befriedigend erklärt zu seyn, auch nicht nach dem, was die neuesten Schriftsteller davon lehren. Weitere Versuche geben vielleicht in Kurzem uns Licht darüber. Auch der Verf. dieses Aufsatzes wird diesen Gegenstand nicht aus den Augen lassen.

5. Ueber Guyton's saure Räucherung;

vom Hofapotheker Flashof, zu Essen an der Ruhr.

Guyton's wichtige Entdeckung bietet der Menschheit so viele Vortheile in Umständen dar, wo sie sonst verlassen war, daß es immer werth ist, die Fälle, in welchen sie sich bewährte, anzuzeigen und dadurch zugleich zu veranlassen, diese Entdeckung allgemeiner ihrem Werthe nach zu würdigen und zu benutzen. Deshalb mag auch folgende Beobachtung bekannt werden.

Im Königlichen Waisenhause zu Steele, 1 Stunde von hier, zeigte sich schon in der Mitte Octobers eine Krankheit unter den Kindern, die bösartig zu werden schien. Es wurden die besten Mittel angewandt, um dem Uebel Schranken zu setzen und die wirklich Kranken wieder herzustellen: aber das Fieber grif immer weiter um sich und es starben von ungefähr 30 Kindern 3 an dieser Krankheit; etwa 16 waren noch unangesteckt geblieben. Ich schlug eine vorsichtige Räucherung des Hauses mit oxydirtsalzsaurem Dunst vor, welche zu unternehmen ich auch von den Commissarien des Hauses Hrn. Hofrath Biester und Hr. Doctor Brüning aufgefordert wurde. Ich begab mich daher am 16. Novbr. deshalb nach Steele: die verschiedenen Gänge des Gebäudes, die Kranken- und Arbeitsstuben, in welchen letztern sich die noch Unangesteckten befanden, wie auch die Schulzimmer wurden auf jene Weise vorsichtig geräuchert, was ich auch zwei Mahl des Tages zu wiederholen empfahl; in jede der Arbeitsstuben aber stellte ich ein, halb verschlossenes, mit Guyton's ex tempore bereiteter oxydirter Salzsäure gefülltes Glas, mit der Anweisung, es, wenn der Dunst zu merklich würde, ganz zu verstopfen. Auf dieses Verfahren verlor sich die Krankheit in der That sehr geschwind. Von den 16 frei gebliebenen Kindern wurde nur noch eins, zwei Tage nach der er-

sten Räucherung krank und der Tod des dritten von den Gestorbenen erfolgte auch einige Tage nach derselben: das erstere konnte indessen den Krankheitsstoff schon in sich tragen, und das letztere lag schon vor dem Räuchern sehr gefährlich darnieder. Ich kann zwar nicht mit Gewißheit behaupten, daß die Hemmung der Krankheit wirklich von der Räucherung herrühre: indessen war der Erfolg, selbst für den Zweifler auffallend, um so mehr, da frühere Räucherungen mit Essig u. s. w. nichts gewirkt hatten.

---

6. Ueber die Bereitung des Beinschwarzes. [1])

Der ungenannte Verf. geht von dem Gesichtspunkte aus, daß die Knochen junger Thiere die meiste Gallerte enthalten, und ihre Menge in dem Maße abnehme, als sie älter, und die Knochen dann härter und dichter würden und sich dadurch dem Elphenbein näherten, welches die reichste Farbe giebt. Er meint, man würde durch leichte Versuche das Verhältniß zwischen der Gallerte und den übrigen Bestandtheilen der Knochen ausmitteln und so mit größerer Sicherheit bestimmen können, welche Knochen oder welche Theile von Knochen darin am meisten mit dem Elphenbein übereinstimmten, und es daher am besten ersetzen könnten. Er bezieht sich auf das in England zur Bereitung des Beinschwarzes übliche Verfahren, woselbst man die zerstampften Knochen, ehe man sie verkohlt, mit Wasser auskochen soll, um einen Theil der Gallerte auszuziehen (vielleicht mehr, um diese selbst und das Fett zu benutzen, als weil das Schwarz dadurch besser würde), wovon sie durch diese Operation die Hälfte verlören und dadurch dem Elphenbein ähnlicher würden.

Der Verf. hat in dieser Hinsicht ganz richtig beobachtet, daß das Schwarz, aus vegetabilischen, wie aus thierischen Substanzen, um so schöner werde, ie härter und dichter diese sind: aber er ist im Irrthum, wenn er glaubt daß die größere Dichtigkeit bei letztern von einem geringern

1) Annales des-arts et manufactures par O'Reilly. Nro. 48. T. XVI. P. 241 — 246.

Der Vfr. glaubt endlich nicht, daß man mehrere Arten von Gerbestoff annehmen könne, wie Proust vorgeschlagen, indem diese Substanz in den Gewächsen immer dieselbe sey und die Veränderung, welche sie erleide und wodurch die Abweichungen in ihr bewirkt würden, nur von den Mitteln, die man zu ihrer Auszichung anwende oder von den Verfahrensarten der Kunst bei Bereitung eingedickter Säfte und trockner Extracte herrührten. Ueberhaupt sey diese Substanz eine von denen, die am meisten für Veränderung empfänglich und am schwersten zu erkennen sey: die Berührung der Luft sey hinreichend, um Modificationen herbeizuführen.

II. Correspondenz; Notizen.

1. Correspondenz.

2.

Aus einem Schreiben aus Wien, 6. Febr. 1806.

— Seit die Franzosen hier einrückten und das Laboratorium im Gießhause, mit der dazu gehörigen Bibliothek, in Beschlag nahmen und distrahirten (sie haben sonst keine literarische Anstalt gekränkt,) seit dieser Zeit ist es mit unsern chymischen Instituten vollends aus.

Gimbernat analysirte mit Jacquin die Bäder von Baden und fand hier wieder seinen Stickstoff.

Ob Chenevix in Bukarest, wo der Spanische Gesandte, mit dem er nach Constantinopel reisen wollte, starb, sich trennte, weiß ich nicht. Die Gemahlin des Gesandten wollte von Warna zur See nach Constantinopel: ein Sturm überraschte sie und die ganze Ambassade wurde für verloren gehalten und in unsern Zeitungen angekündigt, bis gestern die Hofzeitung meldete, daß das Schiff an die Küsten von Natolien verschlagen worden und zu Herakleum glücklich eingelaufen sey. Auf jeden Fall ist also Chenevix nicht ertrunken.

Ich mögte nicht, mit Ramond, jenen Staub (S. oben) für zersetzten Glimmer halten, sondern vielmehr für verwitternde Flechten, von welchen z. B. der sogenannte Byssus Jolithus mehrere 50 Klafter hohe Felsen ganz roth färbt. Diesen Staub wäscht dann der Regen, Ne-

bel (der allmächtige Nebel auf Alpen) ab und führt ihn auf den Schnee hin. Ich fand diesen Staub auch auf unsern Kalk-Alpen, wo kein Blättchen Glimmer ist. Daß Ramond solches Pulver von den Glimmerblättchen abkratzte, beweiset nur, daß diese auch mit Byssus oder x, y überzogen waren. *

2. Notizen.

4. Ueber Filtrirapparate überhaupt und ins besondere über den von Smith und Cuchet in Paris.

Von Dr. Eimbke zu Travensalze.

Durch die Güte eines meiner Freunde erhielt ich diesen Herbst eine Filtrirmaschine von Smith und Cuchet in Paris. Bei dem Transport gerieth sie in Unordnung, wodurch sich die Gelegenheit darbot, sie genauer zu untersuchen. Da, soviel mir bekannt ist, das Innere derselben weder genau beschrieben noch chemisch untersucht ist, [1]) so erfolgt hierbei eine Abbildung und Beschreibung derselben. Man kann sich auf die Genauigkeit der Untersuchung völlig verlassen, sie ist, bis auf den Inhalt der Substanzen bei P und Q, nach den Regeln der chemischen Analyse mit der erforderlichen Vorsicht unternommen. Der unvollkommene Zustand, worin ich die Maschine erhielt, ließ es nicht zu, mit Gewißheit zu bestimmen, was eigentlich in P und Q sich befand, doch schien mir der obere Theil ledig und das Uebrige mit $\frac{1}{3}$ Braunstein

1) Eine Beschreibung und Abbildung von Hrn. Frick findet man in Scherer's Journal Bd. 10. S. 411 u. f. Da der Verfasser neue Beobachtungen darüber und allgemeinere Bemerkungen beibringt, wird die nochmahlige Beschreibung ihren Platz wol verdienen. G.

und $\frac{2}{3}$ Sand angefüllt, wie in der Beschreibung angeführt ist.

Die ganze Maschine, eine von denen, die zum häuslichen Gebrauch bestimmt sind, ist von Holz in Gestalt einer länglichen Vase.

(Taf. 1.) Der Körper der Vase ohne Fuß, ist 2 Fuß 6 Zoll lang; oben bei A B 1 Fuß $3\frac{1}{2}$ Zoll im Durchmesser und unten bei dem Hahn 6 Zoll. Die Beschreibung der Figur wird das Uebrige von selbst lehren.

Beschreibung der Figur.

AB CD. ein senkrechter Durchschnitt der Filtrirmaschine, E. der obere Theil, worin das zu filtrirende Wasser gegossen wird.

F. der Deckel.

G. ein Boden von Zinn, der fest aufgekittet ist und den Filtrirapparat deckt. In der Mitte befindet sich ein ungefähr 2 Zoll weiter erhobener Rand, in dessen Boden sich Löcher befinden. Bei dem Gebrauche wird noch eine runde, mit einem Waschschwamm versehene, Kapsel darüber gelegt, wodurch die groben Unreinigkeiten verhindert werden, mit in dem Filtrirapparat zu dringen.

H ist die erste Sandschichte von ungefähr 1 Zoll Breite.

I.. eine Schichte von $\frac{1}{3}$ Sand und $\frac{2}{3}$. gewöhnlichem Braunstein, $\frac{3}{4}$ Zoll breit.

K. eine Sandschichte von $\frac{1}{4}$ Zoll.

L. dieselbe Mischung von I. 1 Zoll breit.

M. Sandschichte von $\frac{1}{2}$ Zoll.

N. Kohlenschichte von gröblich gestoßenen Büchenkohlen, 3 Zoll breit.

O. Sandschichte von 1 Zoll Breite.

P. Q. ein runder nach unten offener Topf, 5 Zoll hoch, im Boden 7 und bei der Oeffnung 8 Zoll im Durchmesser. Dieser ist auf den wasserdichten Mittelboden der Vase aufgestülpt. Unter ihm befindet sich der mit einem weiten und kurzen Halse versehene Trichter.

R. in demselben liegt ein mit 3 kleinen Füßen versehener Rost.

S. auf welchem ein Schwamm sich befindet, der in der Zeichnung durch Puncte angedeutet ist.

In dem Topf P. Q. schien bis an den Rand des Trichters sich eine Mischung von $\frac{1}{3}$ Braunstein und $\frac{2}{3}$ Sand zu befinden, aber in P. schien gar nichts zu seyn und in dem Trichter R. war ganz gewiß Sand.

T. ist der Behälter, worin sich das filtrirte Wasser sammelt, und vermittelst des Hahns abgelassen werden kann.

U. V. sind zwei Röhren von Blei, wovon die eine, welche bis an den Mittelboden, an welchem sie befestigt ist, herab geht, in der Zeichnung eigentlich nur sichtbar ist. Die andere, von der erstern gedeckt, geht bis an den Boden G. in welchem sie eingelöthet ist. Beide dienen um die atmosphärische Luft abzuleiten.

In der Mischung von Sand und Braunstein zeigte sich bei der Untersuchung etwas, obgleich nur sehr wenig, Kohle, die ich daher nicht für einen wesentlichen Bestandtheil dieser Schichten halte. Der Sand ist gelb, die Kohle schwarz und die Braunsteinschichten grau gezeichnet. Wie das Wasser erst fällt, und darauf in diese Maschine steigt, ist genugsam bekannt, daher dieses übergangen wird.

Auf eben beschriebene Art habe ich die Maschine aufs neue wieder gefüllt und sie vollkommen von derselben Wirkung, wie die von Smith und Cuchet, erhalten.

Man sieht sehr leicht, daß diese Maschine zum Filtriren des Wassers zwar ohne Nachtheil gebraucht werden kann, aber zum Filtriren der Salze, Säuren und anderer Flüssigkeiten durchaus nicht anzuwenden, sondern hierzu lieber ein, aus bloßem Sande mit Kohlenstaub in abwechselnden Schichten verfertigter Filtrirapparat vorzuziehen ist. Auch dieser verändert die salzigen Flüssigkeiten, wenn er nicht so eingerichtet ist, daß sie schnell durchlaufen, was durch groben Sand und nur gröblich gestoßene Kohlen bewirkt werden kann. Diese letztern Filtrirapparate, mit welchen von mir, ehe ich den Pariser untersucht hatte, sehr viele Versuche angestellt sind, entfärbten die salzigen und sauren Flüssigkeiten weit besser, als die von Smith und Cuchet. Die Mutterlauge unserer Saline wird durch

die einfachen Filtrirapparate gänzlich entfärbt und durch die Pariser nur zur Hälfte; die aus letztern behält ihre Farbe auch bei mehrmahliger Wiederholung des Filtrirens zurück. Thonarten, weiße, blaue, gelbe und andere, gebrannt oder ungebrannt, taugen nicht zum Filtriren salziger Flüssigkeiten. Eben so wenig irgend eine Kalkart. Filtrirapparate von gewaschenem und geschlämmtem Sande mit Kohlen, gröblich gestoßen, entfärben die salzigen Flüssigkeiten am besten und sind den bloßen Kohlen vorzuziehen. Nur dauren ihre entfärbende und reinigende Eigenschaften nicht so lange, als die der von Smith und Cuchet verfertigten, sondern man muß sie bald mit andern verwechseln, wie bei dem einfachen Kohlenpulver. Woher rührt also die fortdauernde Wirkung der Pariser Apparate? Unstreitig von dem Braunstein, aber wie: ob durch Verlust des Sauerstoffs? Daß eine Art von Niederschlag der farbigen und fauligen Theile Statt finden sollte, ist nicht glaublich, da ein solcher eine sehr merkbare chemische Veränderung der Bestandtheile der Flüssigkeiten durchaus voraussetzt. Enthält der Sand Kalktheile und wird noch dazu vor dem Gebrauche geglühet, so kann allerdings ein Niederschlag Statt finden und sich die faulende Materie, wie bei den Lackfarben mit der in der Flüssigkeit befindlichen Erde verbinden und niederschlagen, wie dies bei der Entfärbung der Soole durch Kalk geschieht. Daß aber reiner Sand das Salzwasser, das man dadurch filtrirt eines großen Theils seines Salzgehalts berauben soll, wie Herr Professor Gilbert in den Annalen der Physik Bd. 16. Stück 2. Pag. 247 behauptet, habe ich nicht finden können; wohl vermindert er die Löthigkeit der meisten Soolen, welche aber bei diesen nicht allein von Salztheilen abhängt, sondern von deren sehr fein zertheilten Thonerde und andern zufälligen Bestandtheilen, wie die Analyse des Schaumes der Salzpfannen deutlich nnd unwidersprechlich lehrt. Auf jeden Fall scheint die Wirkungsart der Kohlen und der Filtrirapparate noch ganz und gar nicht befriedigend erklärt zu seyn, auch nicht nach dem, was die neuesten Schriftsteller davon lehren. Weitere Versuche geben vielleicht in Kurzem uns Licht darüber. Auch der Verf. dieses Aufsatzes wird diesen Gegenstand nicht aus den Augen lassen.

---

5. Ueber Guyton's saure Räucherung;

vom Hofapotheker Flashof, zu Essen an der Ruhr.

Guyton's wichtige Entdeckung bietet der Menschheit so viele Vortheile in Umständen dar, wo sie sonst verlassen war, daß es immer werth ist, die Fälle, in welchen sie sich bewährte, anzuzeigen und dadurch zugleich zu veranlassen, diese Entdeckung allgemeiner ihrem Werthe nach zu würdigen und zu benutzen. Deshalb mag auch folgende Beobachtung bekannt werden.

Im Königlichen Waisenhause zu Steele, 1 Stunde von hier, zeigte sich schon in der Mitte Octobers eine Krankheit unter den Kindern, die bösartig zu werden schien. Es wurden die besten Mittel angewandt, um dem Uebel Schranken zu setzen und die wirklich Kranken wieder herzustellen: aber das Fieber grif immer weiter um sich und es starben von ungefähr 30 Kindern 3 an dieser Krankheit; etwa 16 waren noch unangesteckt geblieben. Ich schlug eine vorsichtige Räucherung des Hauses mit oxydirtsalzsaurem Dunst vor, welche zu unternehmen ich auch von den Commissarien des Hauses Hrn. Hofrath Biester und Hr. Doctor Brüning aufgefordert wurde. Ich begab mich daher am 16. Novbr. deshalb nach Steele: die verschiedenen Gänge des Gebäudes, die Kranken- und Arbeitsstuben, in welchen letztern sich die noch Unangesteckten befanden, wie auch die Schulzimmer wurden auf jene Weise vorsichtig geräuchert, was ich auch zwei Mahl des Tages zu wiederholen empfahl; in jede der Arbeitsstuben aber stellte ich ein, halb verschlossenes, mit Guyton's ex tempore bereiteter oxydirter Salzsäure gefülltes Glas, mit der Anweisung, es, wenn der Dunst zu merklich würde, ganz zu verstopfen. Auf dieses Verfahren verlor sich die Krankheit in der That sehr geschwind. Von den 16 frei gebliebenen Kindern wurde nur noch eins, zwei Tage nach der er-

sten Räucherung krank und der Tod des dritten von den Gestorbenen erfolgte auch einige Tage nach derselben: das erstere konnte indessen den Krankheitsstoff schon in sich tragen, und das letztere lag schon vor dem Räuchern sehr gefährlich darnieder. Ich kann zwar nicht mit Gewißheit behaupten, daß die Hemmung der Krankheit wirklich von der Räucherung herrühre: indessen war der Erfolg, selbst für den Zweifler auffallend, um so mehr, da frühere Räucherungen mit Essig u. s. w. nichts gewirkt hatten.

6. Ueber die Bereitung des Beinschwarzes. 1)

Der ungenannte Verf. geht von dem Gesichtspunkte aus, daß die Knochen junger Thiere die meiste Gallerte enthalten, und ihre Menge in dem Maße abnehme, als sie älter, und die Knochen dann härter und dichter würden und sich dadurch dem Elphenbein näherten, welches die reichste Farbe giebt. Er meint, man würde durch leichte Versuche das Verhältniß zwischen der Gallerte und den übrigen Bestandtheilen der Knochen ausmitteln und so mit größerer Sicherheit bestimmen können, welche Knochen oder welche Theile von Knochen darin am meisten mit dem Elphenbein übereinstimmten, und es daher am besten ersetzen könnten. Er bezieht sich auf das in England zur Bereitung des Beinschwarzes übliche Verfahren, woselbst man die zerstampften Knochen, ehe man sie verkohlt, mit Wasser auskochen soll, um einen Theil der Gallerte auszuziehen (vielleicht mehr, um diese selbst und das Fett zu benutzen, als weil das Schwarz dadurch besser würde), wovon sie durch diese Operation die Hälfte verlören und dadurch dem Elphenbein ähnlicher würden.

Der Verf. hat in dieser Hinsicht ganz richtig beobachtet, daß das Schwarz, aus vegetabilischen, wie aus thierischen Substanzen, um so schöner werde, ie härter und dichter diese sind: aber er ist im Irrthum, wenn er glaubt daß die größere Dichtigkeit bei letztern von einem geringern

1) Annales des-arts et manufactures par O'Reilly. Nro. 48. T. XVI. P. 241 — 246.

Antheil an Gallerte herrühre, und deshalb das Elphenbein das schönste Schwarz gebe. Kratzenstein und neuerlich auch Schrader fanden, daß im Gegentheil das Elphenbein mehr Gallerte ausgebe als die Knochen anderer Thiere. Es wird also bei der Prüfung der Tauglichkeit solcher Substanzen zu schönem Schwarz vielmehr nur auf das größere specifische Gewicht und darauf zu sehen seyn, daß sie nicht etwa die Eigenschaft haben, durch das Verkohlen selbst lockerer zu werden, als sie ihrem relativen spec. Gewicht nach seyn sollten.

Neues allgemeines Journal der Chemie

Von

C. F. Bucholz, von Crell, Hermbstädt, Klaproth, J. B. Richter, J. W. Ritter, A. N. Scherer, J. B. Trommsdorff, A. F. Gehlen.

Sechster Band.

Drittes Heft.

Berlin, 1805.
Bei Heinrich Frölich.

Antheil an Gallerte herrühre, und deshalb das Elphenbein das schönste Schwarz gebe. Kratzenstein und neuerlich auch Schrader fanden, daß im Gegentheil das Elphenbein mehr Gallerte ausgebe als die Knochen anderer Thiere. Es wird also bei der Prüfung der Tauglichkeit solcher Substanzen zu schönem Schwarz vielmehr nur auf das größere specifische Gewicht und darauf zu sehen seyn, daß sie nicht etwa die Eigenschaft haben, durch das Verkohlen selbst lockerer zu werden, als sie ihrem relativen spec. Gewicht nach seyn sollten.

Neues allgemeines Journal der Chemie

Von

C. F. Bucholz, von Crell, Hermbstädt, Klaproth, J. B. Richter, J. W. Ritter, A. N. Scherer, J. B. Trommsdorff, A. F. Gehlen.

Sechster Band.

Drittes Heft.

Berlin, 1805.
Bei Heinrich Frölich.

Inhalt.

I. Abhandlungen.

Anmerkung.

Mit diesem Hefte wird der Haupttitel und das Titelkupfer zum 5ten Bande ausgegeben, welche mit der dem vorigen Hefte angehängten Zueignungsschrift demselben vorzubinden sind.



Neues allgemeines Journal der Chemie.

Dritten Jahrganges
Neuntes Heft.

Sechsten Bandes drittes Heft.

I. Abhandlungen.

II.

Beobachtungen über die Niederschläge aus Metallauflösungen.

Von Berthollet, dem Sohne.

Uebersetzt [1] von A. F. Gehlen.

Die Untersuchung verschiedener, durch Alkalien in Metallauflösungen bewirkten, Niederschläge hat gezeigt, daß sie Säure, und zuweilen auch von dem angewandten Niederschlagungsmittel, zurückbehalten. Diese richtige Ansicht

1) Zusammengezogen aus den, Berthollet's Essai de Statique chimique beigefügten, Abhandlungen, T. II. P. 447-481. Die verspätete Erscheinung der Uebersetzung jenes Werkes nöthigt mich, sie hier zu liefern, da ohne ihre Kenntniß eine Reihe von Abhandlungen Proust's über denselben Gegenstand unverständlich seyn würde. G.

der Natur dieser Niederschläge war jedoch nur auf die wenigen eingeschränkt, die man untersucht hatte und im Ganzen fuhr man fort, dergleichen Niederschläge als reine Oxyde anzusehen, bis der Verf. der „Untersuchungen über die Gesetze der Verwandtschaft" seine Grundsätze der chemischen Wirksamkeit auch auf die durch Alkalien in Metallauflösungen bewirkte Scheidung anwandte und die wahre Natur dieser Niederschläge aus denselben folgerte. Ich werde im Folgenden diese Anwendung der Theorie, durch Ausdehnung älterer Beobachtungen auf mehrere Metalle, weiter ausführen, vorher aber in der Kürze jene ältern Bebachtungen ins Gedächtniß rufen.

Rouelle erkannte, daß verschiedene Metalle Verbindungen mit Säuren, mit verschiedenem Verhältniß der letztern, bilden konnten: z. B. das Quecksilber mit der Schwefelsäure als auflösliches weißes und unauflösliches gelbes schwefelsaures Quecksilber; das Spießglanz mit der Salzsäure als Spießglanzbutter und Algarotpulver. Er classificirte daher dergleichen Verbindungen unter die mit dem Maximum und Minimum von Säure. [2]) Baumé's Einwürfe gegen diese Lehre [3]) hinderten die Chemiker nicht, sie anzunehmen. Bayen unterstützte sie durch interessante Versuche über die Niederschläge aus Quecksilberauflösungen. [4]) Sehr wurde hierauf die Kenntniß dieser unauf-

2) Memoires de l'Academie 1754 (Crell's Neues chemisches Archiv Bd. 8.

3) Chimie expér. et raisonn. T. II. (Gehler's Uebersetzung Bd. 2. S. 449 — 450.)

4) Journal de Physique 1774, 1775. (Von Crell's Beiträge zu den chemischen Annalen Bd. 2. S. 364 u. f.)

lichen Quecksilberverbindungen durch Fourcroy erweitert, um so mehr, als er in seinen Versuchen zugleich auf den Oxydationsgrad Rücksicht nahm, der auf die Resultate sehr großen Einfluß hat. [5])

Mehrere Thatsachen haben mir jedoch mit der von Fourcroy entwickelten Theorie nicht übereinzustimmen geschienen. Behandelt man Quecksilber mit $1\frac{1}{2}$ Mahl so viel concentrirter Schwefelsäure und hält mit der Operation dann inne, wenn kein metallisches Quecksilber mehr zu sehen ist und noch Flüssigkeit über der Salzmasse steht, so erhält man eine Masse, welche, durch wiederholtes Auslaugen, erst ein saures, dann ein neutrales Salz giebt, und es bleibt ein gelbes schwefelsaures Quecksilberoxyd mit Ueberschuß des letztern zurück, worauf Wasser nicht merklich wirkt. Es hat mir geschienen, daß Fourcroy der Meinung ist, das Quecksilber befinde sich in dem neutralen und in dem sauren Salze auf derselben Oxydationsstufe und zwar auf einer niedern, als in der unaufgelöst bleibenden Verbindung und die letztere entstehe in der erhaltenen schwefelsauren Quecksilbermasse nicht anders, als durch eine neue Absorbtion von Sauerstoff, von welchem er glaubt, daß er aus dem im Wasser aufgelösten Antheile oder aus der atmosphärischen Luft komme.

Gießt man in die durch die ersten Auslaugungen der schwefelsauren Quecksilbermasse erhaltenen Auflösungen Salzsäure (welche sich durch die verschiedenen Verbindungen,

---

5) Mém. de l'Acad. 1790. Annales de Chimie T. X. et XIV. Syst. des Conn. chimiques T. V. p. 510 et suiv. (Wolf's Uebersetzung des letztern Bd. 3.)

die sie bildet, sehr zur Prüfung der Oxydationsstufe eignet): so erhält man einen geringen weißen Niederschlag; die übrige Flüssigkeit giebt mit den alkalischen Fällungsmitteln die Erscheinungen einer höchstoxydirten Quecksilberauflösung. Jene geringe Menge ausgenommen befindet sich also der auflösliche Theil auf derselben Oxydationsstufe, als der zurückbleibende unauflösliche; denn daß das durch Alkalien gefällte oranienfarbene Oxyd erst bei der Fällung Sauerstoff aus der Luft aufgenommen haben sollte, ist nicht denkbar, da es gleich im Augenblick derselben vollkommen gleichfärbig erscheint. Treibt man die Destillation des Gemenges so weit, bis sich keine schwefelige Säure mehr entwickelt, so löset aus der rückständigen Masse das Wasser ein saures schwefelsaures Quecksilberoxyd auf, welches mit Salzsäure keinen Niederschlag giebt und also ganz rein ist; so wie sich auch das rückständige gelbe Salz mit überschüssigem Oxyde gänzlich in Salzsäure auflöset. Das von Fourcroy beschriebene neutrale schwefelsaure Quecksilber hingegen wird gänzlich von Salzsäure gefället, und giebt mit Alkalien einen schwarzen Niederschlag. Es ist also unter den genannten drei Verbindungen allein wenig oxydirt, die andern beiden befinden sich auf der gleichen, und zwar der höchsten, Stufe der Oxydation.

Die Entstehung des gelben schwefelsauren Quecksilbers, durch das Auswaschen der Quecksilbermasse, kann meiner Meinung nach, nicht durch eine Veränderung der Oxydationsstufe erfolgen; denn wenn man die Destillation bis zu dem vorhin erwähnten Grade treibt, so ist das erhaltene Salz ebenfalls weiß, die gelbe Farbe entwickelt sich erst bei dem Auswaschen mit Wasser und die Salzsäure

löset, vorher wie nachher, alles ganz klar auf. Treibt man hingegen, nach Fourcroy's Angabe, die Destillation nur bis zum Verschwinden des regulinischen Quecksilbers, so scheint mir die Entstehung des gelben Salzes auch leicht erklärbar. Wie vorhin erwähnt wurde, lösete sich in diesem Falle der größte Theil der Masse in Salzsäure auf, ein geringer Theil blieb als mildes salzsaures Quecksilber unaufgelöst; es waren also bereits zwei Verbindungen auf einem verschiedenem Oxydationsgrade vorhanden, und indem nun das Wasser auf die schwefelsaure Quecksilbermasse wirkt, thut es nichts, als daß es jene Verbindungen nach Maßgabe ihrer Verwandtschaft zur Schwefelsäure und ihrer Auflöslichkeit in ihm scheidet. Daß hier keine Oxydation des unaufgelöst bleibenden auf Kosten des aufgelöst werdenden Theils vorgehe, ergiebt sich noch aus folgendem Versuch: Ich theilte die durch Destillation, nach Fourcroy's Verfahren, von 3 Unzen Schwefelsäure mit 2 Unzen Quecksilber erhaltene Masse in zwei gleiche Theile, lösete den einen, in der Wärme, in Salzsäure auf, und siedete den andern, in verschiedenen Mahlen, mit 4 Liter destillirten Wassers, welche Abkochungen gesammelt wurden. Der erste gab mir, in wiederholten Versuchen, 50 — 60 Grains salzsaures Quecksilberoxydul, aus den Abkochungen des andern fällete Salzsäure immer eine geringere Menge desselben. Man sieht leicht, wie mancherlei Ursachen auf das Resultat dieses Versuches Einfluß haben können, so daß es die höchste Genauigkeit nicht erreichen kann; indessen ist sie, glaube ich, groß genug, um das oben Gesagte zu begründen.

Der Oxydationszustand des Quecksilbers hängt bloß von der Art ab, wie man die Destillation desselben mit

der Schwefelsäure leitet, ob man sie mehr oder weniger weit treibt, die Säure concentrirt, oder mit gleich viel Wasser verdünt, anwendet. Im letztern Fall modificirt das Wasser die Wirkung der Säure und das Quecksilber wird nicht so stark oxydirt; im erstern, wo keine Kraft die Wirkung der Säure beschränkt, wird es stärker oxydirt und würde es sämmtlich bis zum höchsten Grade, der unter diesen Umständen eintreten kann, wenn man nicht die Operation anhielte. Es ist daher keine Eigenschaft eines oder des andern der von Fourcroy erwähnten Quecksilbersalze, auf dieser oder jener Oxydationsstufe vorzukommen, sondern alle drei können auf verschiedenen sich befinden.

Vauquelin beobachtete [6]) die Fähigkeit, Salze mit überschüssigem Oxyd zu bilden, an den Verbindungen der Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure mit dem Bleioxyde. Auch bei der Essigsäure ist sie, wie ich gefunden, vorhanden: durch Fällung scheidet man aus dem essigsauren Blei ein Salz mit Ueberschuß von Oxyd, welchem Alkalien in der Hitze die Säure vollständig entziehen. [7])

Proust's Aufmerksamkeit wurde durch die unerklärte Verschiedenheit der Farben der Kupferniederschläge erregt: [8]) er überzeugte sich daß die grünen Niederschläge aus den Auflösungen in Salpeter-, Salz-, Schwefel- und Essig-

6) Annales de Chimie T. XXXII. (Scherer's Joural Bd. 4. S. 51 u. f.)

7) Man vergleiche Bucholz's Versuche in diesem Journal Bd. 5. S. 253 u. f.

8) Annales de Chimie T. XXXII. (Von Crell's Annalen 1800. Bd. 1. S. 39 u. f.)

säure Salze mit Ueberschuß von Oxyd seyen, deren Bestandtheilverhältniß er bestimmte; die Analyse verschiedener derselben gab mir ähnliche Resultate. Was die blauen Niederschläge aus denselben Auflösungen betrift, so sieht sie Proust als eine besondere Klasse von Verbindungen an, die er Hydrate nennt. Ich werde weiterhin beweisen, daß diese Meinung, obgleich Chenevix sie, durch anderweit interessante Thatsachen, zu unterstützen gesucht hat, nicht gegründet ist.

Klaproth fand, daß die in dem salzsauren Tellur durch Wasser und Alkohol bewirkten Niederschläge stets Säure zurückbehielten. 9)

Lavoisier, der damals nur noch Rouelle's und Bayen's Versuche kennen konnte, muthmaßte, daß alle Metalloxyde, wenn sie sich aus ihren Auflösungen absondern, von der Säure, in welcher sie aufgelöst waren, und den Fällungsmitteln, wodurch sie daraus geschieden wurden zurück behalten. 10)

Seitdem wurde bewiesen, 11) daß die chemische Thätigkeit bei Metallauflösungen denselben

---

9) Extrait du 3 Vol. des analyses de Kl. Annales de Chimie Brum. 11. (Klaproths Beiträge Bd. 3. S. 12—13). Aehnliche Beobachtungen deutscher Chemiker ließen sich mehrere anführen, z. B. die Rose's und Bucholz's über den Wismuthniederschlag aus dem salpetersauren Wismuth. Gren's Pharmacologie Theil 2. Bd. 2. S. 309 und Bucholz's Beiträge Heft 3. S. 1 u. f.

10) Opusc. phys. et chim. p. 247.

11) Recherch. sur les lois de l'affinité. Mém. de l'Instit. T. III. (Uebersetzung von Fischer S. 236 u. f.)

Gesetzen unterworfen ist, wie bei andern Substanzen, nur daß die Oxydation die Verwandtschaft des Metalles, sowohl zu den Säuren als zu andern Substanzen, abändert und bei den Metallen die Eigenschaft, Verbindungen zu bilden, gleichsam vervielfältigt. Aus den Anwendungen dieses Grundsatzes fließt die Theorie der verschiedenen Erscheinungen, die man bis jetzt an den Metallauflösungen beobachtet hat. Ins Besondere folgt daraus, daß, wenn man eine metallische Verbindung zersetzt, das Alkali oder die alkalische Erde, deren man sich dazu bedient, nach Maßgabe der Energie ihrer Wirksamkeit, eine Theilung der Säure bewirken, wodurch Salze mit weniger Säure entstehen. Im Fall die metallische Verbindung schwach ist, ist schon Wasser zu ihrer Zersetzung zureichend und es entstehen ebenfalls Salze mit dem größten und kleinsten Antheile von Säure. Bisweilen auch theilt sich das Oxyd mit der Säure in das Niederschlagungsmittel; so wie in andern Fällen das Fällungsmittel, die Säure und das Oxyd zwei zusammengesetzte Verbindungen bilden, deren eine unauflöslich ist, die andere aufgelöst bleibt.

Die Genauigkeit und Wahrheit dieser Folgerungen beweisen alle vorhin zusammengestellte Beobachtungen, so wie die jetzt zu erzählenden.

Ich habe mich so viel möglich bemüht, in jedem Versuche den Oxydationszustand zu bestimmen. Zwar wer-

den diese Bestimmungen in der That nur relativ seyn, aber zur Erklärung der Erscheinungen sind sie zureichend; und in den meisten Fällen wäre es unmöglich gewesen, zu absoluten zu gelangen; denn die Eigenschaft der Metalle, sich mit abweichenden Mengen von Sauerstoff zu verbinden, ist eine der vorzüglichsten Ursachen, welche am meisten ihre Verwandschaft zu den Säuren, so wie die Resultate ihrer Verbindung mit denselben abändern und sie ist zugleich die am schwersten zu bestimmende, weil bei den meisten Metallen die verschiedenen Grade der Oxydation so leicht in einander übergehen. Das Zinn, zu welchem ich jetzt mich wende, giebt mehr als ein Beispiel davon.

Zur Bestimmung des Oxydationsgrades des Zinnes bediente ich mich zweier bekannten Eigenschaften desselben, seines Verhaltens zum hydrothionsauren Kali und zum ätzenden salzsauren Quecksilber. Ersteres bewirkt damit einen schwarzbraunen oder goldgelben Niederschlag, nachdem es auf der niedrigsten oder höchsten Stuffe der Oxydation ist; die Zwischenfarben zeigen die Zwischenstufen an. Das zweite wird durch das mindestoxydirte Zinn schwarz, durch stärker oxydirtes weiß und durch höchstoxydirtes gar nicht verändert.

Löset man krystallisirtes salzsaures Zinn in destillirtem Wasser auf, so wird die Auflösung milchig und es bildet sich bald ein ziemlich beträgtlicher Niederschlag, wenn man das salzsaure Zinn in viel geringerer Menge genommen hat, als das Wasser aufzulösen vermag. Die Auflösung giebt Anzeigen auf Säure.

Der gesammelte und auf das sorgfältigste gewaschene Niederschlag zeigt folgende Beschaffenheit:

a. Er löset sich in Salzsäure leicht wieder auf und fället ätzendes salzsaures Quecksilber und hydrothionsaures Kali mit schwarzer Farbe; b. Verdünnte Salpetersäure löset ihn auf und fället das salpetersaure Silber; c. durch eine schwache Auflösung von kaustischem Kali verliert er die weiße Farbe und nimt eine dunkelgraue an; das mit Salpetersäure gesättigte Kali fället die Silberauflösung; d. in freiem Feuer destillirt giebt er einige Dämpfe von salzsaurem Zinn, nachher Salzsäure; in der Retorte findet man ein graues Oxyd.

Dieser Niederschlag ist demnach ein salzsaures Zinn mit Ueberschuß von Oxyd, worin das Metall auf derselben Oxydationsstufe sich befindet, als in dem sauren Muriat, welches aufgelöst bleibt; die wahre Farbe des Oxydes ist dunkelgrau.

Die Ausscheidung dieses Muriats mit Ueberschuß von Oxyd scheint mir in diesem Falle leicht zu erklären; denn wirklich ist dargethan, daß das Zinnoxyd mit der Salzsäure zwei Verbindungen einzugehen strebt, eine, welche unauflöslich und worinn das Oxyd herrschend ist; die andere auflöslich, mit Uebergewicht der Säure. Die Wirkung des Wassers auf die Salzsäure begünstigt die Bildung der letztern, während die dem erstern zukommende Unauflöslichkeit zu seiner Absonderung beiträgt.

Wenn die Menge des salzsauren Zinns zu der des angewandten Wassers nur geringe ist, so entzieht das Wasser dessen Wirksamkeit durch seine Menge erhöhet wird, der vorhandenen Verbindung Säure und es scheidet sich Muriat mit überschüssigem Oxyd aus. Thut man zu dieser

Auflösung nun noch ungefähr so viel salzsaures Zinn, als zur Sättigung des Wassers nöthig ist, so wird der untere, mit dem Salze in Berührung stehende, Theil der Flüssigkeit klar, sie bleibt nur da milchig, wo das Wasser die Oberhand hat, bis die Menge des in Auflösung befindlichen Zinnoxydes mit der des Wassers ins Gleichgewicht kommt, und das unauflösliche Muriat die ihm vom Wasser entzogene Säure wieder an sich nimt. In diesem Zustande hat die Auflösung noch überschüssige Säure, wie alle Zinnauflösungen; bewahrt man sie in einem mit Glasstöpsel versehenen und ganz vollgefüllten Glase, so giebt sie in kurzer Zeit einen weißen Niederschlag, weil die beiden erwähnten Ursachen noch, wiewol durch die Masse des Zinnoxydes sehr beschränkt, fortwirken. Der Wirkung, welche das Wasser auf die Säure ausübt, muß man also die hier erfolgende Ausscheidung, so wie überhaupt jede, die das Wasser bewirkt, ohne daß eine Veränderung des Oxydationszustandes erfolgt, zuschreiben.

Die Auflösungen von Kali, Natron, Ammonium, Baryt, Strontian und Kalk entziehen dem in Salzsäure aufgelösten Zinnoxyd, wenn man sie kalt anwendet und kein Uebermaß davon in das salzsaure Zinn gießt, nur den Antheil der Säure, den es bedurfte, um eine auflösliche Verbindung zu geben. Der Niederschlag ist kein Zinnoxyd, wie man glaubt, sondern ein Muriat mit überschüssigem Oxyde, dem vorerwähnten ähnlich; es wird oft durch Auswaschen mit kaltem, sicherer mit heißem, Wasser zersetzt und dann grau, da es vorher weiß war. Das Wasser, so diese Zersetzung bewirkte, röthet Lacc-

muspapier und wird durch hydrothionsaures Kali schwarz gefället: es enthält demnach saures Zinnmuriat. Jener ausgewaschene Niederschlag ist indessen jetzt doch noch nicht der Säure, womit er verbunden war, gänzlich beraubt; denn löset man ihn in verdünnter Salpetersäure auf, so trübt er das salpetersaure Silber. Setzt man bei der Fällung ein Uebermaß von Alkali hinzu, so löset dieses etwas Zinnoxyd auf; die abgegossene Flüssigkeit, mit Salzsäure gesättigt, wird durch hydrothionsaures Kali braun niedergeschlagen und fället das ätzende Quecksilber weiß. Unterstützt man hingegen, statt die Flüssigkeit von dem Niederschlage abzugießen, die Wirkung des Alkali durch Wärme, so entzieht dieses demselben die Säure und es wird dunkelgrau. Im Kalten bewirkt das Alkali die Zersetzung nur langsam und partiell. Die Reagentien zeigen in dem, auf erwähnte Weise außer alle Verbindung gesetzten, Oxyde gar keine Veränderung des Oxydationszustandes an.

Proust hat beobachtet, [12]) daß, wenn man salzsaures Zinn durch Kali zersetzt, der Niederschlag durch ein hinreichendes Uebermaß desselben gänzlich wieder aufgelöst werde und sich dann in dieser Auflösung in kurzer Zeit eine metallische blumenkohlähnliche Vegetation bilde, die er für reducirtes Zinn hielt, da er sich überzeugte, daß der in Auflösung gebliebene Antheil des Oxydes nicht mehr den ätzenden Sublimat verändern konnte. Man weiß, [13]) daß das Kali in der That das starkoxydirte Zinn leichter

12) Recherches sur l'étain. Journal de Phys. Fr. an 8.

13) Observations sur l'acide de l'étain par Guyton. Ann. de Chim. T. XXIV. (Scherer's Jounal Bd. 3. S. 308 u. f.)

auflöse, als das schwachoxydirte; daher reicht die Verwandtschaft des Zinnoxydes zu einer neuen Quantität Sauerstoff auf der einen Seite, und die des Kali zu diesem stärker oxydirten Oxyde auf der andern, hin, den gleichförmigen Oxydationszustand zu zerstören: ein Theil des Oxydes bildet mit dem Kali eine standhafte Verbindung, indem er einem andern Theile Sauerstoff entzieht, der sich langsam niederschlägt und als eine metallische Vegetation von schwarzgrauer Farbe absetzt, die noch Sauerstoff genug zurück hält, um ohne Aufbrausen in der Kälte in Salzsäure auflöslich zu seyn. Der metallische Glanz, den dieses Oxyd besitzt, hängt ohne Zweifel von der symmetrischen Anordnung seiner Theilchen ab. Läßt man Kaliauflösung in der Siedhitze auf, aus dem Muriat gefälltes, Zinnoxyd, dessen Menge größer ist, als jene aufnehmen kann, wirken, so erfolgt die Theilung des Sauerstoffs noch scheller; übrigens ist der Erfolg wie in dem Proustischen Versuch.

Das Kali strebt so sehr, die Oxydationsstuffe des Zinnoxydes, während es dasselbe auflöst, zu erhöhen, daß, wenn man bei der Fällung des Muriats nur ein geringes Uebermaß davon hinzufügt, die kleine davon aufgelöste Menge des Oxydes sich stärker oxydirt befindet, als sie es in dem Muriat war, wie die Farbe des Niederschlages in dem ätzenden Sublimat bezeugt.

Die vorhin genannten sechs alkalischen Substanzen lösen das aus dem Muriat gefällete Oxyd, nach der Stärke ihrer Alkalität in größerer oder geringerer Menge, auf; keine einzige davon schien mir mit dem Muriat mit überschüssigem Oxyde eine unauflösliche Verbindung zu bil-

den, sondern alle gaben mir auflösliche Tripelsalze, die sich folgender Gestalt auszeichnen:

Das Zinnkalimuriat krystallisirt in rhomboidalen Prismen, an beiden Enden mit zwei Flächen, die auf die stumpfen Seitenkanten aufgesetzt sind, zugeschärft; es ist bemerkenswerth, daß das Zinnammonmuriat und das Zinnbarytmuriat durchaus dieselbe Form annehmen. Das Zinnatrummuriat und das Zinnstrontianmuriat krystallisiren in sehr feinen Nadeln. Das Zinnkalkmuriat ist zerfließlich und krystallisirt sehr schwer.

Thenard's Vermuthung über die Existenz eines Zinnammonmuriats [14]) ist also gegründet: bei weitern Untersuchungen würde er die Eigenschaft, metallische Tripelsalze zu bilden, auch an den übrigen salzfähigen Basen bemerkt haben, die er derselben beraubt hielt.

Das kohlensaure Kali und Natrum fällen das Zinnmuriat mit lebhaftem Aufbrausen, welches man durch die freie Säure, die immer in Zinnauflösungen vorhanden ist, bewirkt glauben könnte, es hält aber bis zur völligen Zersetzung des Muriats an und der Niederschlag löst sich ohne die mindeste Entwickelung von Kohlensäure in Säuren auf: es entstehet also unter diesen Umständen ein Muriat mit überschüssigem Oxyde und nicht ein kohlensaures Oxyd.

Ich bemerke noch bei dieser Gelegenheit, daß, wenn man durch eine alkalische Substanz ein Zinnmuriat zersetzt, die

14) Note sur les différ. comb. du Cobalt avec l'oxigéne, suivie de plusieurs obs. sur les sels ammoniac. métall. Annal. de Chim. Flor. an X. Uebersetzt in Scherer's Journal der Chemie Bd. 10. S. 422 u. f.

die erste Wirkung des Niederschlagungsmittels nicht, wie man glauben könnte, die ist, den dieser Verbindung zukommenden Säureüberschuß zu sättigen, sondern daß im Gegentheil, wie weit die Fällung auch schon gediehen sey, die Flüssigkeit Anzeigen auf Säure giebt, so lange sie nur noch Zinn aufgelöst hält. Diese Bemerkung, welche, wie ich glaube, noch über kein säuerliches Salz gemacht worden [15]), beweiset, daß die durch die Reagentien angezeigte Säure, anstatt als frei, und gewissermaßen in der Verbindung überschüssig, angesehen werden zu können, vielmehr durch die Verwandtschaft zurück gehalten wird, die zwischen ihm und dem unauflöslichen Salze, dem sie die Auflöslichkeit im Wasser mittheilt, Statt findet. Die Wirkung eines Alkali auf die Auflösung eines ähnlichen Salzes beschränkt sich demnach darauf, daß es dem Salze mit Ueberschuß von Oxyd die Säure entzieht, wodurch es auflöslich war, so daß es nun in dem Maße, wie ihm diese entzogen wird, niederfällt.

In der Salpetersäure ist die Auflösung des Zinns, wegen seiner starken Verwandtschaft zum Sauerstoff sehr schwer. Pelletier bewies, daß das Salz, welches Bayen bei Behandlung desselben mit concentrirter Salpetersäure erhielt, salpetersaures Ammonium war und kein Zinn enthielt. Diese Beobachtung, verbunden mit den nachfolgenden, scheint mir auch die Meinung Thenard's über

15) Bei dem Alaun z. B. ist dieses Verhalten schon früher bekannt gewesen. Der umgekehrte, analoge, Fall scheint bei dem Borax Statt zu finden. G.

die Auflösung des höchstoxydirten Zinnoxydes in Salpetersäure durch Vermittelung des Ammonium zu widerlegen.

Bayen gelangte indessen doch dazu, durch Kunkel's, von Rouelle beschriebenes Verfahren, eine kleine Menge Zinn aufzulösen. Wendet man, nach Guyton's Methode, verdünnte Salpetersäure an und arbeitet mit Anwendung von Wärme, so wird die Säure und das Wasser zersetzt: man erhält oxydirtes Stickgas, salpetersaures Ammonium, und das zu stark oxydirte Zinn wird nicht aufgelöst. Proust giebt, in seinen Untersuchungen über das Zinn, das Verfahren an, wodurch es ihm am besten gelang, das salpetersaure Zinn darzustellen. [16]) Man bedient sich dazu einer Salpetersäure von 15°, setzt das Gefäß in kaltes Wasser und thut das Zinn immer nur in kleinen Portionen hinein. Man erhält eine gelbliche Auflösung, die Ammonium enthält und worin sich das Zinn nicht stärker oxydirt befindet, als in dem Muriat, wie man aus dem Verhalten zu oben erwähnten Reagentien erfahren kann. Diese Auflösung giebt von selbst einen weißen Niederschlag, der sich noch sehr vermehrt, wenn man sie erhitzt und es setzt sich so am Ende alles Metall daraus ab, ohne daß man sie zum Krystallisiren bringen kann. Diesen Niederschlag nahm Proust für Zinnoxyd; er ist aber ein salpetersaures Zinn mit Ueberschuß von Oxyd, welchem Kali die Säure entzieht und das Oxyd mit seiner natürlichen grauen Farbe

16) Journal de Physique. Fruct. an VIII. (Ein unvollständiger Auszug findet sich in den Annales de Chimie T. XXVIII. P. 213 — 223 und hieraus mangelhaft übersetzt in Scherer's Journal der Chemie Bd. 4. S. 57 — 66.)

zum Vorschein bringt. Er nimt dieselbe auch durch Destillation an, wobei er Ammoniumdämpfe ausgiebt. Man bildet eine der erwähnten ganz ähnliche Auflösung, wenn man den aus dem salzsauren Zinnoxydul erhaltenen Niederschlag in verdünnter Salpetersäure auflöset. Aus beiden fällen Alkalien ein salpetersaures Zinn mit Ueberschuß von Oxyd, ähnlich dem von selbst erfolgenden Niederschlage. Das weiße, durch die heftige Einwirkung der Salpetersäure gebildete, Oxyd giebt gar keine Anzeige von Auflösung in dieser Säure; die Alkalien lösen es reichlich auf, ohne seine Farbe zu verändern. Wenn diese Auflösung etwas concentrirt ist, so nimt sie jene gallertartige Konsistenz an, die man an dem Oxyde bemerkt hat, welches sich aus der Auflösung in Salpetersalzsäure ausscheidet. Durch Destillation wird dieses Oxyd ein wenig gelb; es entwickelt sich dabei aber weder Salpetersäure, noch salpetrige, noch Ammonium. In den Säuren löst sich dieses Oxyd sehr wenig auf, reichlich in den Alkalien, wogegen bei dem Oxydul gerade der umgekehrte Fall Statt findet.

Schwefelsäure, sowohl die mit Wasser verdünnte als die concentrirte, oxydirt das Zinn nur sehr schwer und löst auf diese Weise nur eine geringe Menge davon auf; gießt man aber concentrirte Schwefelsäure in eine sehr mit Wasser verdünnte salzsaure Zinnauflösung, so entbindet sich die Salzsäure; es bildet sich ein weißer flockiger Niederschlag, der sich, obgleich seine comparative Unauflöslichkeit seine Fällung bewirkte, in Wasser wieder auflöst. Dampft man die Auflösung dieses schwefelsauren Zinns ab, so krystallisirt es sich in langen sehr dünnen Prismen, die sich in allen Rich-

tungen durchkreuzen. Der Orydationszustand des Metalles ist während dieser Operation nicht verändert. Der Niederschlag, den Alkalien in der Auflösung bewirken, verhält sich wie schwefelsaures Zinn mit Ueberschuß von Oxyd; Alkalien entziehen ihm, mit Hülfe der Wärme, einen Theil der Säure und machen seine Farbe schmutzig, er scheint jene aber zu stark zurück zu halten, als daß sie sie ihm ganz entziehen könnten; im Feuer schwärzet er sich, unter Verbreitung einiger schwefeligsaurer Dämpfe. Erhitzt man dieses schwefelsaure Zinn stark mit Schwefelsäure, so zersetzt das schwach oxydirte Metall die letztere; es entwickelt sich schwefelige Säure. Das Resultat dieser Operation verhält sich gegen Reagentien, wie andere höchstoxydirte Zinnsalze und ist fähig zu krystallisiren; wird es aber zur Syrupskonsistenz gebracht, so gesteht es beim Erkalten zu einer glasähnlichen, gelbgefärbten, zerfließlichen Masse, die sich in Wasser mit Ausscheidung eines Antheils Oxyd auflöst. Ich erhielt diesen Niederschlag in zu geringer Menge, um untersuchen zu können, ob er Säure zurück halte; in demjenigen, der durch Alkalien aus dieser Auflösung gefället wurde, fand ich nichts davon, und der schwachen Verwandtschaft zu Folge, welche die Säuren gegen das höchstoxydirte Zinn äußern, muthmaße ich, daß auch der erstere nichts davon enthalte.

Das essigsaure Zinnoxydul giebt mit Alkalien einen Niederschlag von gleicher Natur und gleichem Verhalten, wie der aus den vorerwähnten ähnlichen Zinnsalzen. Man erhält diese Verbindung am leichtesten, wenn man essigsaures Blei durch salzsaures Zinn zersetzt. Wendet man bei

diesem Verfahren mehr salzsaures Zinn an, als durch das essigsaure Blei zersetzt werden kann, so bildet sich außer dem aufgelöst bleibenden essigsauren Zinn, und dem sich niederschlagenden salzsauren Blei, immer auch ein dreifaches Salz, welches Zinn und Blei zur Basis hat. Dieses Salz ist weit auflöslicher als das reine Bleimuriat, denn man erhält durch Fällung gleicher Volume von gesättigten Auflösungen beider vermittelst Schwefelsäure aus ersterem mehr schwefelsaures Blei als aus letzterem. Es krystallisirt in dünnen, milchweißen, perlenmutterähnlichen, einigermaßen wie Glimmer aussehenden, Blättern, die so wenig Festigkeit haben, daß, wenn man die Flüssigkeit, in welcher sie krystallisirt sind, abgießt, sie sich übereinander legen und zusammenfallen, ohne irgend eine Form zu behalten. Dieses zusammengesetzte Salz kann auch erhalten werden, wenn man ein Gemenge von Zinn und Blei oder ihrer Oxyde geradezu in Salzsäure auflöst, oder wenn man salzsaures Zinnoxydul mit einem Bleioxyde digerirt. Wie man es auch darstellen mag, so enthält es immer ein Uebermaß von Säure.

Ich erwähnte oben die Beobachtungen Proust's über die blauen Kupferoxyde, die er, zu Folge den daran wahrgenommenen Eigenschaften, für bloß aus Kupferoxyd und Wasser zusammengesetzt hält und sie daher Kupferhydrate nennt. [17]) Er hat sich bemüht, durch Beweise, die ich widerlegen werde, jeden Argwohn über das Vorhandenseyn von Säuren oder Alkalien darin zu entfernen. Die Versuche, so ich erzählen werde, scheinen mir darzu-

17) Man sehe die oben citirte Abhandlung.

thun, daß diese Hydrate stets Säure zurück behalten, daß sie dieser ihre Farbe verdanken und von den grünen Niederschlägen sich nur durch die geringere Menge derselben unterscheiden; daß sie demnach in die Klasse der Salze mit überschüssigem Oxyde treten.

Um mich zu überzeugen, ob der in dem schwefelsauren Kupfer durch Kali gebildete Niederschlag Säure zurückbehalte, wusch ich etwas davon mit großer Sorgfalt aus und trocknete ihn langsam, da er sich schon in gelinder Wärme zersetzt. Hundert Theile davon, in Salzsäure aufgelöst, gaben mit salzsaurem Baryt einen Niederschlag von 0,23, welcher 0,07 Schwefelsäure anzeigt. Läßt man ihn mit Kalilauge digeriren, so verliert er seine Farbe; sättigt man die Lauge mit Salzsäure, so erhält man mit salzsaurem Baryt einen Niederschlag von demselben Gewicht, wie der vorige. Das zurückbleibende schwarze Oxyd wiegt 0,72, was für Wasser 0,21 giebt. Vergleicht man dieses Resultat mit dem von Proust für das grüne Salz mit Ueberschuß von Oxyd gegebenen: 0,68 Oxyd, 0,18 Säure, 0,14 Wasser, so sieht man, daß die erstere Verbindung weniger Säure, mehr Oxyd und mehr Wasser enthält als die letztere.

Man kann die Abweichung in dem Resultat unserer Analysen des blauen Oxydes, dem abweichenden Verfahren zuschreiben, welches wir dabei beobachteten. Aber auch, als ich das von Proust befolgte anwandte, fand ich doch nicht größere Uebereinstimmung unter ihnen. Er destillirte, für sich, 100 Theile desselben und erhielt 0,75 Oxyd, 0,24 Wasser und 0,01 Kohlensäure; bei Wiederholung dieses Ver-

suchs erhielt ich ungefähr die gleiche Menge Schwefelsäure, als vorhin. Geschah die Destillation in gelinder Wärme so war das abdestillirte Wasser nicht merklich sauer, aber die Auflösung des rückständigen Oxydes in Salzsäure fällete den salzsauren Baryt. Ein ander Mahl gab ich so starkes Feuer, daß das Oxyd zum Theil desoxydirt wurde; dann röthete das zuletzt übergegangene Wasser stark das Laccmuspapier und der wieder aufgelöste Rückstand gab noch einen geringen Niederschlag mit salzsaurem Baryt.

Endlich macht eine Beobachtung Proust's selbst die eben gegebenen Beweise von dem Säuregehalt des blauen Oxydes noch einleuchtender. Er bemerkte, daß es sich unter Wasser langsam zersetzte, welche Zersetzung durch die Einwirkung des Lichtes, noch mehr aber der Wärme, beschleunigt wird. Läßt man daher 2 Liter Wasser über 60 Grammen blauem schwefelsauren Kupfer mit Ueberschuß von Oxyd sieden, so sieht man in kurzer Zeit seine Farbe schmutzig werden und in Schwarz übergehen. Das Wasser giebt mit reagirenden Papieren keine merkliche Anzeigen auf Säure, indessen fället es reichlich den salzsauren Baryt. Wird es in einer Retorte ungefähr bis auf $\frac{1}{20}$ seines Volums abgedampft, so röthet es Laccmuspapier. Treibt man das Abdampfen noch weiter, so concentrirt sich die Flüssigkeit: sie bringt zuletzt den Eindruck käuflicher Schwefelsäure auf die Zunge hervor und verflüchtigt sich bei fortgesetzter Erhitzung in weißen Dämpfen, gänzlich denen der Schwefelsäure ähnlich. Auf dem Boden des Abdampfgefäßes bleibt ein schwarzer Fleck, der ohne Zweifel von etwas vegetabilischer Substanz, welche das Wasser aus dem Filter auf-

nahm, und worauf die Schwefelsäure ihre Wirkung ausübte, herrührt; übrigens zeigt sich, obgleich die Verdunstung langsam geschah und damit, in abgesetzten, möglicher Krystallisation günstigsten, Zeitpunkten, angehalten wurde, keine Spur von Salz. Indem also das siedende Wasser dem Niederschlage die blaue Farbe raubte, entzog es ihm bloß die Schwefelsäure.

Die Zersetzung des blauen Salzes erfolgt auf diese Weise nie vollständig, wie oft man auch das Waschen mit siedendem Wasser wiederholen möge. Bei dem ersten Sieden verliert es seine blaue Farbe und erscheint braun, was aber beim Trocknen in bläulichgrau übergeht; bei den folgenden Abkochungen wird die Farbe immer mehr braun, und das Wasser erlangt immerfort die Eigenschaft, den salzsauren Baryt zu fällen. Selbst nach fünfmahligem Abkochen von 60 Grammen des blauen Niederschlages, jedes Mahl mit 5 Liter Wasser, geschah dieses noch und der Rückstand, in Salzsäure aufgelöst, gab ebenfalls diesen Niederschlag.

Erhitzt man die blauen Niederschläge aus dem salpetersauren und salzsauren Kupfer auf glühenden Kohlen, so entwickeln sie Dämpfe, welche, so wie diejenigen, die concentrirte Schwefelsäure daraus austreibt, die Gegenwart von Salpeter- und Salzsäure zu erkennen geben. Die Gegenwart der letztern in dem daraus gefällten Niederschlage kann man auch, nach Auflösung in Salpetersäure, durch salpetersaures Silber darthun.

Diese Erfahrungen sind, wie es mir scheint, hinreichend, darzuthun, daß diese Niederschläge Säure zurück-

halten, und sie vernichten zugleich die Einwürfe, welche Proust dieser Meinung entgegensetzt. Ich glaube, sie entbinden mich, diejenigen zu widerlegen, welche er daraus zieht, daß das Kali, welches, selbst im nicht völlig kaustischen Zustande, den metallischen Carbonaten keine Kohlensäure läßt, höchst wahrscheinlich ihnen noch weniger irgend eine der andern bekannten Säuren lassen würde und daraus, daß es alle, die es antrifft, mit der größten Begierde anzieht.

Man könnte vermuthen, daß diese Niederschläge, außer der Säure, auch einen Theil des zur Fällung angewandten Alkali zurückhalten, und vielleicht fände man, daß die Analyse, welche Proust gegen diese Meinung anführt, nicht hinreiche, um sie als falsch darzuthun; aber es scheint mir, daß dann das Wasser, z. B. aus dem blauen schwefelsauren Kupfer mit Ueberschuß von Oxyd, ein schwefelsaures Alkali abscheiden müssen, welches sich während des Verdunstens krystallisirt haben würde. Auch der aus dem salpetersauren Kupfer erhaltene Niederschlag gab, als er mit etwas Kohle in einem Tiegel geglühet war, keine Spur von Alkali. Diese Versuche bestättigen Proust's Behauptung.

Chenevix nimt die Existenz des Kupferhydrats an, und sucht sie durch verschiedene Versuche zu unterstützen, die er in einer Abhandlung über die Analyse der arseniksauren Kupfer- und Eisenerze aufgestellt hat. [18]) Der

---

18) Transact. philos. 1802. Siehe auch dieses Journal Bd. 2. S. 131 — 156.

Name des Verfassers und die Beschaffenheit der Beweise, welche er beibringt, würden sicher noch Zweifel zurücklassen, wenn jene nicht überzeugend widerlegt würden.

Obgleich Chenevix das Uneigentliche der dem blauen Niederschlage beigelegten Benennung, Kupferhydrat, auffiel, nimt er sie an. Er begreift unter sie, außer den blauen Niederschlägen, selbst die grünen, ohne Rücksicht auf die, von Proust wohl bestimmte, salzige Beschaffenheit dieser letztern. Er glaubt, daß die blaue und grüne Farbe der Kupferauflösungen, wie die ihrer Niederschläge, von der Verbindung des Wassers mit dem Kupferoxyd herrühre; woraus er folgert, daß diese gefärbte Auflösungen nicht eine Verbindung von Säure und Kupferoxyd seyen, sondern eine Verbindung der Säure mit dem Hydrate, oder mit Oxyd, welches mit der Menge Wasser verbunden ist, das erfordert wird, um es in den Zustand des Hydrats zu versetzen, so daß er, um eine genaue Vorstellung von der Mischung eines Kupfersalzes zu geben, vorschreibt, die Menge der Säure, des Krystallisationswassers, des Oxydes und des Wassers, welches dasselbe zu Hydrat macht, anzuzeigen.

Von dieser Idee ausgehend behauptet Chenevix, daß, wenn man auf braunes Kupferoxyd verdünnte Schwefelsäure gießt, man eine Menge Salz erhalte, welches die Menge, so die Anwendung des grünen Niederschlages gegeben haben würde, um 0,24 übersteigt. Dieses erklärt er so, daß die erste Wirkung des Oxydes sey, die Menge Wasser aufzunehmen, die ihm zum

Hydrat nöthig ist, und daß die Verbindung der Schwefelsäure erfolge, nicht mit dem Oxyde, sondern mit dem Hydrate. [19])

Die aufmerksame Prüfung der Resultate dieses Versuchs flößte mir einige Zweifel über ihre vollkommene Genauigkeit ein. Hundert Theile Kupferhydrat enthalten nach Proust's, von Chenevix angenommenen, Angaben 75 schwarzes Kupferoxyd, welche 235 schwefelsaures Kupfer bilden, wovon 100 Oxyd 313 geben würden. Die Differenz dieser Producte ist 78; da sich die ursprünglich mit dem angeblichen Hydrat verbundenen 25 Wasser in dem einen wie dem andern derselben wiederfinden, so ist die wirkliche Differenz 78 — 25 = 53. Wahrscheinlich hat Chenevix, im Vertrauen auf die angenommene Theorie, nur geringe Aufmerksamkeit auf diesen Versuch gewandt, der, wenn man ihn auch als genau annähme, dennoch keinesweges die Behauptung der Gegenwart von Säure in diesen Niederschlägen schwächt, und die von Proust angegebene Beschaffenheit des Hydrats gar nicht darthut.

Chenevix hatte bemerkt, daß das salzsaure Kupfer, wenn man es gelinde verdunstet, seine bläulich grüne Farbe in eine schön braune umändere, die bei dem Erkalten oder durch Zuthun von Wasser in die vorige zurückgeht, und er folgert aus dieser Thatsache zu Gunsten seiner Theorie, daß die braune Flüssigkeit eine Auflösung des salzsauren Kupferoxydes sey, während die

19) Man sehe die oben citirte Uebersetzung von Chenevix's Abhandlung S. 143.

grüne, so wie alle grüne oder blaue Kupferauflösungen, eine Verbindung der Salzsäure mit dem Hydrat oder salzsaures Kupferhydrat ist. Er gesteht übrigens, diese Farbenveränderungen nicht so oft, als er gewünscht hätte, hervorbringen, gekannt zu haben. Alles bisher Vorgetragene scheint die aus jener Erscheinung gezogene Folgerung aufzuheben; da man indessen die wahren Gründe derselben noch nicht angegeben hat und sie nicht ohne Interesse sind, so will ich sie näher entwickeln.

Indem man eine grüne salzsaure Kupferauflösung verdunstet, so wird ihre Farbe dunkler und zuletzt so tief, daß sie fast ganz schwarz erscheint. Rührt man indessen die Flüssigkeit in der Abdampfschale um, so erscheinen die damit benetzten Wände derselben, wenn sie von Glas ist, dunkel bonteillengrün, ist sie von Porcellain, gelbgrün. Die Auflösung hat gar keine Veränderung erlitten: Wasser trübet sie nicht, es hellet bloß ihre Farbe auf, welche, bei hinreichend zugesetzter Menge, zuletzt blaß bläulichgrün wird. Ich glaube daher, daß der Verfasser der Analyse der arsenikſauren Kupfer- und Eisenerze die Farbe nicht genau angegeben hat, welche er in dem angeführten Versuche hat erhalten müssen.

Wenn eine Kupferauflösung wirklich braun ist, so bewirkt das Wasser darin sehr auffallende Veränderungen: es entsteht ein weißer Niederschlag, das bekannte, von Proust beschriebene [20]) weiße salzsaure Kupferoxydul, und die überstehende Flüssigkeit behält nur eine schwach bläuliche

20) Recherches sur l'étain, Journal de Physique 1800.

Farbe, welche andeutet, daß sie stärker oxydirtes salzsaures Kupfer aufgelöst enthalte.

Die Umstände, unter welchen salzsaure Kupferauflösungen braun werden, geben die Theorie dieser durch das Wasser bewirkten Scheidung der beiden, in verschiedenem Grade oxydirten, Muriate. Behandelt man Kupfer in verschlossenen Gefäßen mit Salzsäure, so ist die Auflösung ungefärbt; Wasser fället daraus das Metall gänzlich als weißes Muriat. Der Luft ausgesetzt, nimt sie erst eine schwache Feuillemorte-Farbe an, die sodann braun wird, und, wenn man ihr Zeit ließe, grün werden würde. Wenn sie braun geworden, so wirkt das Wasser darauf, wie vorhin erwähnt ist. — Der Kupferhammerschlag enthält nach Proust ungefähr 0,27 reguliniſches Kupfer, das übrige ist zu 25 auf 100 oxydirt. Gießt man concentrirte Salzsäure darauf, so entsteht Aufbrausen, Wärme und die, fast augenblicklich entstandene, Auflösung besitzt eine sehr dunkelbraune Farbe. — Derselbe Chemiker lehrte die Eigenschaft des Zinnmuriats kennen, das grüne salzsaure Kupfer zum Theil zu desoxydiren und es in den Zustand des weißen salzsauren Kupferoxyduls zu versetzen. Setzt man eine hinlängliche Menge des erstern zu letzterem, so scheidet man solcher Gestalt alles Kupfer aus. [21]) Setzt man die Zinnauflösung nur tropfenweise zu der andern, so löset sich der weiße Niederschlag, der sich auf jeden Tropfen bildet, durch Umrühren wieder auf; die Farbe der Flüssigkeit wird immer dunkler grün, und zuletzt, wenn der Niederschlag permanent zu seyn anfängt, ist sie sehr dun-

21) Siehe die oben citirte Abhandlung

kelbraun, ohne Beimischung von Grün, geworden. Das Wasser wirkt dann eben so darauf, wie auf andere braune Auflösungen.

Diese verschiedene Methoden, eine braune Kupferauflösung zu bereiten, deuten an, daß das Metall darin auf einer Zwischenstuffe von Oxydation sich befinde, welche höher ist, als in dem weißen Muriat, niedriger als in dem grünen, in welchem letztern das Metall mit der ganzen Menge von Sauerstoff verbunden zu seyn scheint, die es sättigen kann. Das Wasser nun, welches man in eine solche braune Auflösung gießt, entzieht dem Metall zuerst Säure und bestimmt eine neue Ordnung in der Verbindung zwischen ihm und dem Sauerstoff. Ein Theil desselben findet sich auf einmahl, sowohl der zu seiner Auflösung nöthigen Säure als des Sauerstoffs, welcher zur Bildung des weißen Muriats überflüssig ist, beraubt, ein anderer Theil bleibt aufgelöst und mit demjenigen Sauerstoff verbunden, welcher die Differenz zwischen dem Zustande des Metalls in dem weißen Muriat und der braunen Auflösung ausmacht, wodurch nun die Auflösung die grüne Farbe erhält, die eine jede besitzt, worin das Kupfer zu 0,25 oxydirt ist.

Obgleich der Oxydationszustand der braunen Kupferauflösungen durch die Umstände bestimmt ist, unter welchen sie entstehen und ihre braune Farbe zeigt, daß sie kein Gemenge aus schwach oxydirter ungefärbter und starkoxydirter grüner Kupferauflösung sey, so könnte man doch, auf den ersten Blick, Anstoß nehmen, die Theilung des Sauerstoffs als augenblicklich bewirkt, und von der Wir-

kung des Wassers auf die Säure herrührend, anzusehen; aber, außerdem daß diese Zweifel mir wenig gegründet scheinen, so glaube ich, daß sie durch die Zusammenstellung mehrerer ähnlichen Erscheinungen gehoben werden: dahin gehören die Theilung, die bei der Auflösung des wenig oxydirten Zinns in Kali Statt findet; diejenige, welche die Schwefelsäure in dem weißen salzsauren Kupferoxydul bewirkt, wodurch ein Theil des vorher gleichförmig zu 0,16 oxydirten Kupfers gänzlich wiederhergestellt wird, während der andere, dadurch zu 0,25 gebrachte, sich in der Schwefelsäure auflöset; [22]) diejenige, welche nach Chenevix auf dieselbe Weise durch die Phosphorsäure in dem zu 11½ oxydirten Kupfer zu Stande gebracht wird. [23])

Aus dem, was bisher, sowohl über die Kupferauflösungen als die Niederschläge aus denselben, auseinander gesetzt worden, folgt: 1. daß die blauen Niederschläge Salze sind mit Ueberschuß von Oxyd, die weniger Säure enthalten, als die grünen Salze mit Ueberschuß von Oxyd. Das Wasser welches in ihre Mischung eingeht, ist darin auf keine andere Weise verbunden, als in andern salzigen Substanzen; 2. daß das Kupfer in seinen Verbindungen nicht bloß auf die beiden von Proust bestimmten Oxydationsgrade beschränkt ist, sondern noch andere durchläuft, die jedoch leicht zu den beiden Grenzen zurückgehen. Diese, seiner Lehre entgegengesetzte Meinung ist dem gemäß, was bei verschiedenen andern Metallen Statt findet, und namentlich beim Zinn, bei welchem ich vier verschiedene Grade

22) Proust, Journal de Physique 1800.

23) Siehe die oben citirte Abhandlung S. 146 u. f.

nachweisen kann: denjenigen, da seine Auflösung die des ätzenden Sublimats nicht ändert; den, auf welchem sie dieselbe schwarz niederschlägt, den da dies mit grauer Farbe geschieht und endlich denjenigen, in welchen dies letztere Oxyd übergeht, wenn es, durch die Einwirkung des Kali zum Theil desoxydirt, eine Art von Metallglanz annimt. Ich behaupte indessen nicht, daß jeder dieser Zustände einen standhaften Oxydationsgrad anzeige; 3. folgt noch, daß der in dem schwachoxydirten salzsauren Kupfer durch Wasser gebildete weiße Niederschlag ein schwach oxydirtes Muriat mit Ueberschuß von Oxyd sey. Dieses Salz verliert, nach Proust, durch Einwirkung des siedenden Wassers Säure: es wird gelb und in diesem Zustande scheint es mir gegen das weiße Muriat ungefähr das zu seyn, was die blauen Salze mit Ueberschuß von Oxyd gegen die grünen derselben Art sind.

Weniger leicht, als der Unterschied zwischen den ungefärbten und braunen Auflösungen, scheint mir der zwischen den blauen und grünen Kupferauflösungen anzugeben zu seyn. Auf den ersten Anblick sollte man glauben, daß er ebenfalls durch den Unterschied der Oxydation bewirkt werde; denn die Auflösungen, in denen das Kupfer zum höchsten oxydirt seyn muß, wie die schwefelsaure, salpetersaure, oxydirt salzsaure (muriate oxigéné), sind stets blau; diejenigen hingegen, in welchen man das Metall für weniger oxydirt halten könnte, wie in der salzsauren und essigsauren, sind am öftersten grün; aber diese letztern sind ebenfalls grün, wenn man sie auch mit dem aus erstern niedergeschlagenen Oxyde bereitet. Manche Kupferauflö-

sungen

sungen kommen bald unter grüner, bald unter blauer Farbe vor; mitten in einer grünen Auflösung sieht man bisweilen sich blaue Krystalle bilden. Wie aber die Farbe dieser Auflösungen auch sey, stets enthalten sie ein Uebermaß von Säure.

Proust, den das Beste der Wissenschaft so strenge gegen Andere macht, wird in den Einwürfen, die ich ihm mache, keinen andern, als den gleichen Beweggrund finden. Es scheint mir, daß er sich getäuscht habe, wenn er behauptete; daß das kaustische Kali das Kupferhydrat auflöse. Bloß das kohlensaure Kali besitzt diese Eigenschaft und Chenevix hat das daraus entstehende Tripelsalz beschrieben. [24]) Was das kaustische Kali betrift, so hat schon Vauquelin, [25]) ehe Proust seine Arbeit bekannt machte, gezeigt, daß es das Kupferoxyd nicht auflösen könne, wenigstens nicht auf dem Grade der Oxydation, auf welchem es sich in dem grünen salzsauren, dem salpeter- und schwefelsauren Kupfer befindet. Die Analyse des Messings gab ihm auch Gelegenheit zu bestätigen, daß die blaue und grüne Farbe dem von Natur braunen Kupferoxyde zufällig mitgetheilt werden.

Die meisten Eisenauflösungen gaben mir Salze mit Ueberschuß von Oxyd, theils durch die Wirkung der Alkalien, theils durch die des Wassers, oder durch freiwillige Fällung. Zur Erkennung der Natur dieser Niederschläge

24) Siehe die oben citirte Abhandlung S. 119.

25) Annales de Chimie T. XXVII. (Scherer's Journal der Chemie Bd. 3. S. 331 u. f.

bediente ich mich der schon angeführten Mittel, die zu einfach sind, als daß ich mich auf das Einzelne einlassen dürfte. Im Allgemeinen behalten die Niederschläge aus den sehr oxydirten Eisenauflösungen, wie aus der rothen schwefelsauren, der sehr schnell bereiteten salpetersauren, der sehr oxydirten kleesauren, keine oder nur sehr wenig Säure zurück. Die Niederschläge aus den wenig oxydirten dagegen sind fast immer Salze mit Ueberschuß von Oxyd. In den erstern ist die rothe Farbe des Oxydes hervorstehend; die letztern erscheinen in verschiedenen Schattirungen von Gelb. Das Kali entzieht diesen Salzen die Säure und die Farbe, und läßt von den letztern das schwarze und von den erstern das rothe Oxyd frei zurück. Man darf sich daher nicht an die Farbe der Niederschläge halten, um über den Oxydationszustand des Metalls in diesen Auflösungen zu urtheilen, und es geschieht nicht durch eine Desoxydation, wie Roard meint, [26]) daß Rostflecke durch Anwendung concentrirter Laugen in Schwarz übergehen.

Das von Bergmann beobachtete kleesaure Eisen ist ein Salz mit Ueberschuß von Oxyd, welches letztere nur zur schwarzen Farbe oxydirt ist. Läßt man Kleesäure auf Eisenfeile wirken, so schlägt sich kleesaures Eisen mit Ueberschuß von Oxyd nieder, und darüber stehet eine Eisenauflösung, die stets sauer ist, wie lange man auch die Operation fortsetze. Dieses säuerlich kleesaure Eisen krystallisirt in niedrigen geschobenen vierseitigen Prismen, die an der Luft unveränderlich sind. Thut man zu Sauerkleesäure frisch gefäll-

26) Annales de Chimie T. XL.

tes Eisenoxydul, so entsteht viel Eisenoxalat mit Ueberschuß von Oxyd und, wenn man ungefähr nur die zur Sättigung der Säure erforderliche Menge Oxydul angewandt hat, ein neutrales auflösliches Eisenoxalat, welches in doppelt vierseitigen, an den Endspitzen abgestumpften, Pyramiden krystallisirt. Das säuerlich kleesaure Kali bildet ein dreifaches Salz, welches Roard beschrieben hat; wenn aber die Menge des Eisens größer ist, als die freie Säure des Sauerkleesalzes auflösen kann, so fährt das Eisen, in Verhältniß seiner Masse, fort, dem Alkali Säure zu entziehen und die Flüssigkeit giebt Anzeigen von Alkalinität. Filtrirt und verdunstet man sie jetzt, so entzieht jetzt wieder das Alkali, dessen Wirksamkeit nun nicht mehr durch die des Eisens bestritten wird, dem aufgelösten Metalle Säure: es fället sich Eisenoxyd, die Flüssigkeit wird neutral und giebt nach dem Erkalten Krystalle von sauerkleesaurem Kalieisen in grünen über einander liegenden Blättern.

Die bisher zusammengestellten Thatsachen beweisen, abgesehen von besondern Folgerungen, die ich aus einigen derselben gezogen habe, den allgemeinen Grundsatz: daß bei Zersetzung einer metallischen Verbindung eine Theilung der Säure, im Verhältniß der Energie der zersetzenden Substanz, erfolge, wodurch Salze mit Ueberschuß von Oxyd entstehen. Das Bestandtheilverhältniß letzterer ist, wie bei andern chemischen Erscheinungen, das Resultat der Menge der zur Wirksamkeit gekommenen Substanzen und anderer Umstände

bei dem Versuche, die, bisweilen, die Beständigkeit dieses Verhältnisses bestimmen.

12.

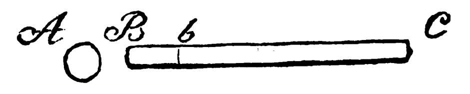
Ueber die Art, wie sich die Electricität fortpflanzt.

Von Dr. Oersted.

(Ein Fragment).

Es hat, so weit mir bekannt ist, noch Niemand versucht, in den innern Mechanismus der Fortpflanzung der Electricität einzudringen. Es mögte vielleicht auch sehr schwer seyn, das ganze Geheimniß dieses Processes zu enthüllen: so viel ist aber gewiß, daß sich, aus der Natur der Sache und aus mehreren bekannten Thatsachen, einige interessante Folgerungen hierüber ziehen lassen.

Die erste Wirkung eines electrisirten Körpers auf einen nichtelectrisirten ist, wie bekannt, eine electrische Polarität darin hervorzurufen. Wenn wir den electrisirten Körper



mit A bezeichnen wollen, BC aber einen leitenden Cylinder bezeichnet, so erhält B die entgegengesetzte Electricität von A, C hingegen erhält dieselbe, welche A hat. Ein

jeder weiß, daß solches eine **Vertheilung** der Electricität genannt wird. Es ist eben so bekannt, daß, wenn das Ende C seine Electricität verliert, die von B allein zurück bleibt, wenn man aber B mit A in Berührung setzt, so hebt sich der Gegensatz beider auf, und die gleiche Electricität von A und C bleibt übrig, welches man dann eine **Mittheilung** der Electricität zu nennen pflegt. Offenbar ist die Vertheilung der **erste Act** der Verbreitung der Electricität, die Mittheilung aber **der zweite**. Wir können daher auch jene **Electrisirung des ersten Grades**, diese **Electrisirung des zweiten Grades** nennen. Jene ist eine **Polarisirung**, diese eine **Identificirung**. Diese Bezeichnungen werden nun dazu dienen, der irrigen Vorstellung einer Mittheilung auch in dem Ausdrucke zu entgehen.

Die Electricität des Körpers A, kann sich unmöglich von B bis C verbreiten, ohne eine Zeit dazu anzuwenden. Um uns hierüber zu verständigen, wollen wir, nach Art der Mathematiker, uns die Zeit und den Raum in unendlich kleine Theile getheilt denken. Wir wollen uns ein solches Raumtheilchen durch Bb vorgestellt denken, worin, in dem ersten Zeittheilchen, eine unendlich kleine electrische Polarität erregt wird: A sey, z. B., positiv, so wird Bb an B negativ und an b positiv werden. In dem zweiten Momente wird aber A die negative Zone zu erweitern suchen, wodurch die positive ebenfalls erweitert wird, während das Positive in b, noch weiter gegen C hin, ein Negatives hervorzubringen strebt. Und so geht der ganze Proceß immer weiter fort, bis das Negative sich über die vor-

dere Hälfte, das Positive aber über die hintere Hälfte erstreckt, und die Mitte indifferent bleibt. Ein jeder wird nun leicht diesen Proceß, den wir, der Darstellung wegen, als discret vorgestellt haben, als ein Continuum auffassen, und so das innere Leben, in jeder Verbreitung der Electricität, sich anschaulich machen.

Daß der innere Mechanismus der Fortpflanzung der Electricität so beschaffen seyn müsse, wie wir es hier vorgestellt haben, liegt ganz in der Natur der Sache, so bald es nur ein Mahl angenommen ist, daß jede Electricität ihren Gegensatz hervorruft; es dient aber dem Physiker zur größeren Beruhigung, wenn er seine Speculationen, von der Natur selbst, auf jedem Punkte bestättiget sieht. Wir wollen diese Bestättigungen aufsuchen.

In den guten Leitern verbreitet sich die Electricität über eine Meile, in weniger als eine Secunde Zeit. Bei diesem schnellen Laufe ist es unmöglich, die wechselnden Wogen des Positiven und Negativen durch das Electrometer zu verfolgen. In den schlechten Leitern geht es besser an. Man halte nur einen Stab aus Glas, oder Harz oder Siegellack, einem electrisirten Körper gegenüber, und untersuche ihn nachher durch das Electrometer: man findet abwechselnde Zonen der entgegengesetzten Electricitäten. Der Versuch ist jedem Physiker bekannt. Es braucht wol kaum erinnert zu werden, daß wir nicht meinen, in diesem Versuche jene unendlich kleine Abwechselungen des Positiven und Negativen, wovon wir oben sprachen, dargestellt zu haben, vielmehr haben wir uns so über dieselben erklärt, daß wir keine Hoffnung haben können, sie je

in der Erfahrung zu finden; es sind aber die hier aufgezeigten Abwechselungen Wiederholungen desselben Schema im Großen. Es wäre sogar möglich, die Größe und Beschaffenheit dieser Zonen mathematisch zu berechnen, wenn es nöthig seyn sollte.

Daß wir diese Verbreitungsart der Electricität in allen schlechten Leitern auf eben die Weise verfolgen, und daß wir sie z. B. in der Luft aufweisen können, ist bekannt genug. Wir sind also schon mehr berechtiget, die Fortpflanzung der Electricität als undulatorisch zu betrachten. Es stehen uns aber noch andere Experimentalbeweise zu Gebote. Wir können zwar nicht durch das Electrometer die schnelle Verbreitung der Electricität in den guten Leitern verfolgen; oft aber hinterläßt sie Spuren, und hier entdecken wir allezeit die Bestättigung dessen, was wir vorher gefunden. Man versuche nur einen langen Eisendraht mit einer schwachen Ladung der electrischen Batterie zu schmelzen. Man wird bald erfahren, daß nur einige Theile schmelzen, andere unversehrt bleiben, und daß geschmolzene und ungeschmolzene Theile mit einander abwechseln. Wendet man eine stärkere Ladung an, so schmilzt zwar der Draht seiner ganzen Länge nach, aber in Perlen: mit abwechselnden expandirten und contrahirten Zonen. Man kann auch noch einen Mittelgrad der Ladung finden, da das Metall glühet, ohne zu schmelzen. Auf einem solchen Drahte findet man sehr deutliche Abwechselungen von ausgedehnten und zusammengezogenen Zonen. Alle diese Versuche sind schon den meisten Physikern bekannt, und sind die stärksten Beweise für die undulatorische Verbreitung der Electricität.

Treibt man aber die Ladung der Batterie bis auf den Punkt, daß sich der Metalldraht in Dampf verwandelt, und stellt man den Versuch an, daß der entstehende Metalldampf zum Theil sich auf ein Stück reines Papier niederschlagen kann, so erhält man ein fast ganz vollständiges Bild der Fortpflanzung der Electricität, welches — eine Dampfwolke mit regelmäßig abwechselnden Expansionen und Contractionen — für sich selbst spricht. Sogar die Dichtigkeit des Dampfes, wie auch oft die Farbe desselben, wechselt so regelmäßig ab, daß wir eigentlich darin eine colorirte Abbildung der oscillatorischen Verbreitung der Electricität haben. Daß dieses alles nicht Zufall ist, sieht man aus der Beständigkeit des Phänomens. Man stelle nur den Versuch an, so oft, und mit welchen Metallen, man will; man wird nie eine Ausnahme finden. Oder will man sich die Mühe ersparen, so werfe man nur einen Blick auf die zahlreichen und sehr getreuen Abbildungen, worin van Marum diese Versuche dargestellt hat. Die Regelmäßigkeit der Bilder läßt sich noch auf eine andere Weise sehen. Wenn die Electricität bloß ausdehnend auf den Draht wirkte, so müßten alle Dampfwolken parallel mit einander seyn und gerade, weil aber jeder Conductor auf das ihm nächste Ende des Drahtes repellirend wirkt, so müssen die Dampfwellen, an beiden Enden, von zwei sich senkrecht schneidenden Kräften getrieben, der Diagonale derselben folgen, oder richtiger, weil die Kräfte continuirlich und ungleich wirken, eine krumme Linie bilden, deren Concavität dem Drahte zugekehrt ist. Je länger eine Dampfwelle von einem der Conductoren entfernt ist, je weniger wird die mit dem Drahte parallel gehende repellirende Kraft darauf wir-

ken können, und ihre Lage wird sich daher mehr und mehr der auf dem Drathe senkrechten Richtung nähern. In dem mitleren Theile des Drathes aber muß ein vollkommenes Gleichgewicht der abstoßenden und anziehenden Kräfte der Conductoren, und daher wird die Lage der Dampfwolke daselbst vollkommen auf dem Drathe senkrecht seyn.

Dieses alles wird nicht so deutlich gesehen, wenn die Kraft, die zur Verdampfung der Metalle angewandt wurde, unverhältnißmäßig groß war: alsdenn nämlich beuget sich das Bild in einem Zikzak, wo aber doch in jeder Abtheilung deutliche Spuren der oben beschriebenen Ordnung sich zeigen.

Wollen wir noch ein Zeugniß? Wir brauchen bloß den electrischen Funken zu betrachten. Stehen die Conductoren, zwischen welchen der Funken spielt, einander nahe genug, so bemerkt man nichts weiter, als daß er an seinen beiden Enden ungleich gefärbt, an dem einen roth, an dem andern bläulich, hingegen die Mitte weiß ist; stellt man aber die Conductoren weiter auseinander, so sieht man dieselben Farben sich öfter wiederholen, als eben so viele Abwechselungen worin bald das Positive, bald das Negative die Oberhand hat.

Alles was hier von der Verbreitung der Electricität gesagt worden, gilt auch von der des Magnetismus. Die Wirkung des Magnetes fängt auch mit einer Polarisirung an, und muß daher, aus denselben Gründen, wie die Electricität, sich undulatorisch verbreiten. Auch muß daselbst eine polarische Zone, unter gewissen Bedingungen, ihr Maximum der Ausdehnung erreichen, und dann eine

zweite hervorbringen. Die Erfahrung bestättiget dieses ebenfalls, denn wenn man einen langen dünnen Stahldrath magnetisirt, so erhält er abwechselnde Nord- und Südpole, seiner ganzen Länge nach. Wir brauchen überhaupt nur uns die Operation des Magnetisirens recht deutlich zu denken, um die Verbreitungsart des Magnetismus einzusehen: denn was ist es, wenn wir den Pol eines Magneten über ein Stück Eisen hinführen, anders, als die beide Pole vor sich hertreiben, so daß der Theil, der eben + M. hatte, jetzt — M bekommt, wie eine Welle auf dem Meere ein Thal vor sich vernichtet, indem sie hinter sich eins eröffnet.

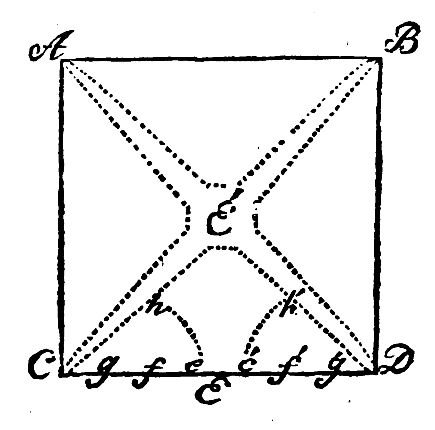
Dieser Mechanismus der Fortpflanzung der Wirkungen durch Undulation, ist gewiß allgemein in der ganzen Natur, nur ist es überhaupt schwer, ihn aufzuweisen. In der innern Fortpflanzung der Bewegung durch die Körper läßt er sich doch aufweisen. Man hat schon lange eingesehen, daß auf die Zusammenpressung eines Lufttheilchens eine Ausdehnung folgen müsse, wodurch die benachbarten Theile zusammen gedrückt werden, welche, sich wieder erweiternd, andere zusammen drücken müssen, und so ferner. Auf diese Weise, ward angenommen, pflanze sich der Schall in der Luft fort. Doch scheint man nicht denselben Mechanismus auch in der Fortpflanzung des Schalles durch feste Körper angenommen zu haben. Wenigstens eifern fast alle Physiker, seit den Entdeckungen des berühmten Chladni, gegen die Annahme einer Zitterung der kleinsten Theile bei der Hervorbringung des Tons. Doch ist nichts leichter, als die Nothwendigkeit dieser Zitterungen

aus der Natur der Sache einzusehen, und das Dasein derselben durch Versuche zu beweisen. Ueber das Theoretische können wir hier sehr kurz seyn; denn, derselbe Grund der für die undulatorische Verbreitung des Schalles durch die Luft gilt, gilt auch für alle Körper, weil auch in ihnen die Bewegung sich nicht ohne Zeit fortpflanzen kann, und also nicht alle Theile zugleich auf dieselbe Weise afficirt werden können. Will man sich durch Erfahrung hievon überzeugen, so bepudere man nur einen auf beyden Endpunkten ruhenden dicken Eisendrath, mit Hexenmehl (Lycopodium) und schlage schnell, aber nicht gewaltsam, darauf; man wird das Pulver sich in kleine Hügel vertheilen sehen, welche längs dem Drathe eine Linie bilden werden. Die, welche sich den erschütterten Punkten am nächsten gebildet haben, sind am größten, die andern sind kleiner, im Verhältniß ihrer Entfernung. Man kann diesen Versuch, im Wesentlichen, noch einfacher machen. Eine viereckige Glas- oder Metallscheibe, mit genau geradlinigen Rändern kann hierzu dienen. Die Oberfläche derselben wird mit Hexenmehl bepudert, worauf man sie so fasset, daß man zwei der entgegengesetzten Ränder mit den Fingern berührt, während man die beiden andern frei läßt. Nun klopft man mit der Kante eines Stücks Holz oder dergl. auf die Mitte eines der unberührten Ränder, und bald wird sich das Pulver in Linien vertheilen, welche mit der Richtung des Schlages parallel sind. In diesen Linien kann man abermals verschiedene Erhöhungen und Vertiefungen unterscheiden. Schlägt man aber mit einem abgehobelten Brette, oder einem andern flachen Körper, auf ein Mahl, gegen einen ganzen Rand, so wird sich

das Pulver in Linien ordnen, welche mit dem geschlagenen Rande parallel sind. Diese Linien aber sind mehr oder weniger wellenförmig, je nachdem der Rand mehr oder weniger genau auf allen Punkten getroffen wird. Klopft man aber auf eine der Flächen selbst, so entstehen eine Menge kleiner Hügel. Diese sind ohne Zweifel Resultate einer zusammengesetzten oscillatorischen Bewegung, nämlich einer progressiven, und einer auf- und abwärts gehenden.

Hält man aber die Scheibe so, daß man nicht die Ränder berührt, sondern nur einen sehr kleinen Raum auf jeder Fläche mit den Fingern bedeckt, und dann darauf klopft, so entstehen nicht allein solche Hügel, sondern auch ein Klang. [1]) Die Hügelchen aber bewegen sich alle so, daß sie am Ende zusammenkommen, und eine Chladnische Figur, wenngleich etwas unvollkommen, bilden.

Nun verfahre man aber ganz, wie, wenn man eine Chladnische Figur hervorbringen wollte, nur daß die Scheibe mit Hexenmehl, nicht mit Sand bestreut sey, und man wird die Figur ganz langsam vor seinen Augen entstehen sehen. Beim ersten Striche mit dem Bogen bilden sich gleich die Hügelchen und diese, als eben so viele kleinere Schwingungsknoten, bewegen sich hin zu dem Orte, wo sich die größeren bilden. Man stelle sich z. B. vor, daß die viereckige Scheibe AB CD in E gestrichen würde, so



1) Bei den andern Versuchen entstehet nur ein dumpfer Schall.

werden sich gleich Hügelchen in e, und é erheben, wie auch in f, f', g, g' u. s. w. Diese Hügelchen werden sich aber schneller in e und é als in f und f', schneller in f und f' als in g und g' bewegen. Der Staub in dem Punkte E, und alles, was in der Linie E E' liegt, wird gerade aus, gegen E' getrieben. Was aber in e und é liegt, wird schon durch zwei Kräfte, in der Richtung EC oder ED und EE' bewegt, und beschreibt daher die krummen Linien eh und éh', so wie alle übrige Punkte ähnliche Linien beschreiben. Auf diese Art wird die krumme Linie CÉD beschrieben, und weil jedes andere Viertheil der Scheibe AÉC, AÉB, AÉD mitzittert, so entstehen eben so viele dergleichen krumme Linien, welche zusammen ein Kreutz, oder einen Stern zu bilden scheinen. Es ist aber zu bemerken, daß nicht die ruhenden Linien durch die angehäufte Staubmasse bezeichnet, sondern von ihnen eingeschlossen werden. Dieses kann aber nicht auf die gewöhnliche Weise, durch aufgestreuten Sand, gezeigt werden, denn der Sand ist elastisch, und dessen Partikelchen zu groß, so daß jedes Theilchen herumhüpfen muß, bis es einen bereiten ruhigen Platz gefunden hat. Wenn man ein Paar Sandkörner auf eine Glasplatte streuet, und diese mit dem Bogen anstreichet, so wird man dieses gleich bestättiget sehen. Die Staublinien und die ruhenden Linien (Knotenlinien) dürfen daher nicht mit einander verwechselt werden.

Von den Knotenlinien fällt der Staub, nach dem Versuch, sehr leicht, bei einer kleinen Erschütterung, ab; von den Staublinien ist er sehr schwer abzubringen. Es scheint daher eine Art von Electricität, durch das Biegen und

Zurückbiegen, hervorgebracht zu werden, welcher in den Knotenlinien ohne Zweifel negativ ist, in den Staublinien aber positiv, weil das negative Hexenmehl daselbst angezogen wird. Was Ritter über diese Materie in Voigt's Magazin gesagt hat, wird wahrscheinlich allen Physikern bekannt seyn.

13.

Beiträge zur Chemie der Mineralien.

I.

Analyse des Spinells von Åker in Südermannland;

von Hisinger und Berzelius.

Seine Farbe ist gewöhnlich bläulich grau, mehr oder weniger dunkel, selten hellblau, bisweilen ins Rothe ziehend.

Man findet ihn in einem Kalkstein eingewachsen, oder in Körnern von unbestimmter Gestalt oder krystallisirt, in regelmäßigen, etwas langgezogenen Octaëdern, die bisweilen an den Kanten der gemeinschaftlichen Grundfläche abgestumpft sind. Wenn die Krystalle vermittelst verdünnter Salpetersäure von ihrer Gangart abgesondert sind, so fehlen die meisten Flächen entweder ganz, oder sie haben

Löcher und Unebenheiten. Sie sind gewöhnlich klein, einige aber haben ½ Zoll und mehr im Durchmesser.

Inwendig wie auswendig ist er sehr glänzend. Die Oberfläche, selbst bei den vollkommensten Krystallen, ist oft etwas uneben.

Der Hauptbruch ist blättrig, parallel mit den Flächen des Octaëders; der Querbruch uneben und etwas muschlig.

Die Bruchstücke sind von unbestimmter Gestalt, scharfkantig.

Er ist halbdurchsichtig;

sehr hart, ritzet stark den Quarz, wird aber vom Sapphir geritzt.

Das spec. Gewicht läßt sich, wegen der Höhlungen, die mehrere Krystalle haben, wenn sie von der Gangart abgesondert sind, nur sehr schwer bestimmen; bei den vollständigsten war es von 3,428 bis 3,6842.

Diese Varietät des Spinells wurde von Herrn Suedenstierna in einem Steinbruch von Schmelzzuschlag (castine) bei der Schmelzhütte Åker in Südermannland gefunden. Dieser Schmelzzuschlag besteht eigentlich aus einem weißen, blättrigen Urkalkstein, der von Glimmer, Tremolith, und andern Substanzen, die zum Theil noch nicht untersucht sind, begleitet wird.

Vor dem Löthrohre ist dieser Spinell, ohne Zusatz, unschmelzbar, verliert aber seine Farbe auf die erste Berührung der Flamme, was, mit andern wenig unterscheidenden Kennzeichen, Anfangs vermuthen ließ, daß er Zirkon enthalten mögte.

Mit Borax fließt er langsam und ohne Aufkochen zu einem ungefärbten, vollkommen durchsichtigen Glase.

Chemische Analyse.

Hundert Theile von den Krystallen, die vermittelst verdünnter Salpetersäure von der Gangart befreiet waren, wurden in einem Platintiegel eine Stunde durch geglühet. Sie erlitten dadurch nur einen Verlust von 0,003.

a. 82 Gran der Krystalle hatten nach dem Feinreiben in einem Porphyrmörser 4 Gran am Gewicht zugenommen. Da diese von dem Mörser abgerieben waren, dessen Hauptmasse aus sehr hartem Hornstein (petrosilex) besteht, so wird man sie, ohne großen Irrthum, für Kieselerde annehmen können.

Das Pulver wurde mit 160 Gran Boraxglas gemengt und in einem Platintiegel zum Fluß gebracht. Das Gemenge schmolz zu einem grünlich grauen porösen Glase, welches auf der Oberfläche Spuren von Krystallisation zeigte. Durch Sieden in verdünnter Salzsäure lösete es sich vollkommen auf. Die Auflösung wurde mit kohlensaurem Kali, im Uebermaß zugesetzt, zu einem ungefärbten Niederschlage gefället, der auf ein Filter gesammelt und ausgewaschen wurde. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure übersättigt, zur Trockne abgedampft, wieder in Wasser aufgelöst und kaustisches Ammonium zugesetzt. Dieses bewirkt einen Niederschlag, der, durch ein Filter abgesondert und ausgewaschen, beim Trocknen gelb wurde und rothgeglühet eine schwarze Farbe annahm. Er wog 1,5 Gran, war in Salzsäure nur unvollkommen auflöslich, und

und als Salpetersäure zugesetzt wurde, sah man zahlreiche kleine, schuppige, glänzende Krystalle entstehen; vor dem Löthrohre schmolz er mit Borax und Urinsalz zu einem ungefärbten Glase. Die geringe Menge hinderte alle weitere Versuche zur Erforschung seiner Natur.

b. Der durch das kohlensaure Kali erhaltene Niederschlag (a) wurde, nach dem Trocknen, mit Salzsäure behandelt, die ihn, unter Aufbrausen, bis auf 5,5 Gran, aus Kieselerde bestehend, auflöste.

c. Die Auflösung (b) wurde siedend durch kaustisches Kali im Ueberschuß gefället. Der ausgeschiedene, halbdurchsichtige Niederschlag wurde abgesondert und nochmals mit kaustischem Kali gekocht, die Laugen aber, nebst dem Waschwasser siedend mit Salmiak versetzt, der einen Niederschlag bewirkte, welcher auf ein Filter gebracht und ausgewaschen wurde. Die abgelaufene Flüssigkeit gab, nachdem sie zur völligen Verjagung des Ammonium gekocht, mit Salzsäure übersetzt und hierauf mit kohlensaurem Ammonium gefällt worden, noch einen Niederschlag von einigen Gran, der mit dem vorigen, nach dem Auswaschen, Trocknen und Rothglühen, 54,25 Gran wog und alle Kennzeichen der Thonerde zeigte.

d. Das vom kaustischen Kali unaufgelöst Gelassene (c) wurde in Salzsäure getragen, die es, unter Aufbrausen, aufnahm, aber einen Rückstand von 3 Gran Kieselerde ließ. Die Auflösung wurde mit Salpetersäure versetzt, zur Trockne verdunstet, und nach der Wiederauflösung in Wasser bernsteinsaures Ammonium hinzugethan, das einen rothen Niederschlag gab, der nach dem Auswaschen, Trocknen und Rothglühen in einem bedeckten Tiegel in schwarzem, anziehbaren Eisenoxyd, 3,5 Gran an Gewicht, bestand.

e. Die mit dem bernsteinsauren Ammonium gefällete Auflösung besaß noch einen zusammenziehenden, dem der Alaunsalze ähnlichen, Geschmack, der aber zugleich bitter war. Sie wurde siedend mit kohlensaurem Kali gefället, der dadurch erhaltene Niederschlag ausgewaschen, in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, und die Auflösung noch mit ein wenig Säure und mit schwefelsaurem Kali versetzt. Es schossen zuerst Alaunkrystalle, und darauf prismatische von schwefelsaurer Talkerde an.

f. Letztere wurden von den übrigen abgesondert, in Wasser aufgelöst, und durch kohlensaures Kali siedend die Talkerde gefället, die nach dem Auswaschen und Rothglühen 12 Gran wog, aber ein wenig ins Graue fiel. Nach dem Wiederauflösen in verdünnter Schwefelsäure blieb eine ganz geringe Menge braunen Pulvers zurück, das sich ganz wie Manganesoxyd verhielt.

Nach Abzug der vom Mörser abgeriebenen 4 Gran Kieselerde gaben also die in Untersuchung genommenen 82 Gran des Minerals.

Kieselerde	—	4,50	oder in 100	—	72,25
Thonerde	—	59,25 [1])	—	—	5,48
Talkerde (mit einer Spur von Manganesoxyd		12,	—	—	14,63
Eisenoxyd	—	3,50	—	—	4,26
Unbestimmte Substanz		1,50	—	—	1,83
		80,75	—	—	98,45
Verlust	— —	1,25	—	—	1,55
		82	—	—	100.

1) Die Verfasser haben wahrscheinlich die Zerlegung der in e. erhaltenen Alaunkrystalle anzuführen vergessen, welche ihnen

Der gewöhnliche Spinell enth.: nach Vauquelin [2])		nach Klaproth [3])		der Pleonaste enth.: nach Collet-Descotils [4])	
Thonerde	82,47	Thonerde	74,50	Thonerde	68
Talkerde	8,78	Talkerde	8,25	Talkerde	12
Chromsäure	6,18	Kieselerde	15,50	Kieselerde	2
Verlust	2,57	Eisenoxyd	1,50	Eisenoxyd	16
	100	Kalkerde	0,75	Verlust	2
			100,5		100.

II.

Analyse des Rothbraunsteinerzes von Langbanshyttan in Wermeland.

Von Hisinger und Berzelius.

Seine Farbe ist rosenroth;

Es kommt in Massen vor, die aus rhomboidalen Blättern, von mittelmäßigem Glanze, zusammengesetzt sind.

Der Bruch ist geradblättrig, nach mehreren Richtungen.

In großen Stücken ist es undurchsichtig, kleine Splitter aber sind etwas durchsichtig.

die gegen c. überschüssige 5 Gran Alaunerde gegeben haben werden. G.

2) Journal des Mines Nro. 38. P. 81. Vergl. Scherer's Journal der Chemie Bd. 2. S. 27 u. f.

3) Beiträge zur chemischen Kenntniß der Mineralkörper Bd. 2. S. 1 u. f.

4) Journal des Mines Nro. 30. P. 426.

Es ritzt das Glas und giebt mit dem Stahle schwach Feuer.

Sein specifisches Gewicht beträgt 3,5384.

Es wird stets von einem derben bräunlichgelben Granat, Magneteisenstein, und weißem blättrigem Kalkstein begleitet, welcher letztere oft darin eingewachsen ist.

Vor dem Löthrohr, ohne Zusatz behandelt, nimt es zuerst eine dunkelbraune Farbe an und schmilzt nachher leicht, unter einigem Aufkochen, zu einem sehr dunkel röthlichbraunen Kügelchen.

Mit Borax geschmolzen, brauset es auf und wird nach und nach aufgelöst; das Glas nimt in der äußern Flamme eine hyacintrothe Farbe an und wird in der innern ungefärbt.

Chemische Analyse.

Hundert Gran in größern Stücken erlitten durch einstündiges Glühen in einem bedeckten Tiegel einen Verlust von 2,75 Gran und nahmen, während desselben, eine schwärzlichbraune Farbe an, die beim Erkalten etwas heller wurde. Setzte man das Fossil, zu Pulver gerieben, dem Feuer aus, so wurde es ganz schwarz. Einige so behandelte Stücke gaben ein dunkeleres Pulver als andere.

a. Die von 100 nach dem Glühen rückständigen 97,25 Gran wurden zu Pulver gerieben und in siedende Salzsäure geschüttet, die dadurch anfangs braun gefärbt wurde, während es sich unter einigem Aufbrausen und mit Entwickelung einer kleinen Menge oxydirter Salzsäure zum Theil darin auflöste. Nachdem die Flüssigkeit ununterbro-

chen ½ Stunde gesiedet hatte, nahm sie eine gelbliche Farbe an und zugleich näherte sich die des Pulvers immer mehr der natürlichen des Fossils. Durch dieses Verfahren wurden nur 22 Gran aufgelöst, woraus hervorgeht, daß die Salzsäure nur auf denjenigen Antheil wirken können, der während des Glühens zersetzt und oxydirt worden. Das unaufgelöst Gebliebene wurde durch Glühen schwarz.

b. Die von der Salzsäure unaufgelöst gelassenen 75,25 wurden wiederum, mit doppelt so viel kohlensaurem Kali gemengt, eine Stunde durch in einem Platintiegel geglühet. Die dadurch erhaltene schwarze Masse wurde mit Wasser aufgeweicht und das Unaufgelöste auf ein Filter gebracht und ausgewaschen. Letzteres hatte das Ansehen von gepülvertem Graphit und bestand übrigens aus kleinen glänzenden Krystallen.

c. Die alkalische Auflösung (b.) wurde mit Salzsäure übersättigt und zur Trockne abgedampft, wobei sie zur Gallerte gerann. In Wasser wieder aufgeweicht, blieb Kieselerde zurück, die auf ein Filter gesammelt wurde; die abgelaufene Flüssigkeit ließ nach Sättigung mit kaustischem Ammonium und nachdem sie 12 Stunden in Digestion erhalten worden, braunes Manganesoxyd fallen, welches auf ein Filter gebracht wurde. Die nun rückständige Flüssigkeit wurde durch Reagentien nicht weiter verändert.

d. Das glänzende, vom Kali unaufgelöst gelassene, Pulver wurde von verdünnter Salzsäure, selbst in der Hitze nur schwach angegriffen; stärkere aber löste es, auch in niederer Temperatur, mit beträchtlicher Entwickelung von

oxydirter Salzsäure leicht auf. Die Auflösung gerann beim Abdampfen, und bei Wiederauflösung des Rückstandes blieb Kieselerde zurück, welche, mit der in c. erhaltenen vereinigt, nach halbstündigem Rothglühen 39,60 Gran wog.

e. Die salzsaure Auflösung a. wurde mit dem durch Ammonium in c. gefällten Oxyde und der Auflösung d. vereinigt und mit Schwefelsäure versetzt. Das Ganze wurde zur Trockne abgedampft und geglühet um die überflüssige Schwefelsäure zu verjagen. Die Masse kam mit weißer, ins schmutzig Rothe ziehender, Farbe aus dem Feuer und hinterließ, bei der Behandlung mit siedendem Wasser, Eisenoxyd, vielleicht mit ein wenig Manganesoxyd gemengt, welches nach dem Rothglühen mit ein wenig Oel 4,50 Gr. wog.

f. Die Auflösung von e. wurde siedend mit kohlensaurem Kali gefället und der erhaltene Niederschlag eine Stunde durch roth geglüht. Der erhaltene schwarze Rückstand wurde mit sehr verdünnter Salpetersäure digerirt, die saure Flüssigkeit hierauf mit Ammonium neutralisirt, und mit sauerkleesaurem Ammonium gefället. Der erhaltene Niederschlag wog, nach starkem Glühen, 1,50 Gran und verhielt sich wie Kalkerde, mit einer Spur Manganesoxyd verbunden.

g. Das von der Salpetersäure in f. Zurückgelassene wurde neuerdings geglühet; es wog jetzt 52,60 Gran und hatte alle Eigenschaften des schwarzen Manganesoxydes.

Da das Gewicht des Oxydes auf einer Oxydationsstuffe bestimmt worden, welche die, auf der es sich in dem

Fossil befindet, bei weiten übersteigt, so muß es natürlich um so viel vermehrt worden seyn, als die Menge des zugetretenen Sauerstoffs beträgt. Nimt man dazu noch, daß das Fossil beim Glühen schwarz wird und also Sauerstoff absorbirt, so sieht man, daß dadurch der Verlust, den es beim Glühen erleidet, zum Theil wieder aufgehoben werden müsse. Es ist daher fast unmöglich, mit Genauigkeit sowohl das Gewicht des Manganesoxydes, als auch der flüchtigen Theile, in dem Zustande, in welchem sie sich in dem Fossil befinden, zu bestimmen. Aus eben diesem Grunde läßt sich auch der in allen analytischen Arbeiten unvermeidliche Verlust hier nicht ausmitteln.

Die vorstehende Analyse gab nun:

Schwarzes Manganesoxyd —	52,60
Kieselerde — — —	39,60
Eisenoxyd — — —	4,60
Kalk — — — —	1,50
Flüchtige Theile — —	2,75
	10,105
Gewichtsüberschuß	1,05
	100.

Es scheint demnach, daß dieses Fossil als eine Varietät des Rothbraunsteinerzes oder des Manganèse oxidé rose silicifère H. angesehen werden könne, wiewohl es in Hinsicht seiner Bestandtheile und anderer Eigenschaften von dem in Siebenbirgen und Piemont gefundenen abweicht, welche letztere zusammengesetzt sind

nach Ruprecht			nach Napione		
Manganesoxyd		35,17	Manganesoxyd mit		
Eisenoxyd	—	7,14	Eisenoxyd	—	45
Kieselerde	—	55,06	Kieselerde	—	26
Thonerde	—	1,56	Thonerde	—	1
Wasser	—	0,78	Kalkerde	—	23
		99,71	Wasser u. Kohlens.		5
					98. 4)

III.

Chemische Zerlegung eines Spießglanz-Kupfer-Bleierzes oder einer natürlichen dreifachen Schwefelverbindung von Blei, Spießglanz und Kupfer (triple sulphuret of lead, antimony and copper) aus Cornwallis.

Von C. Hatchett Esq.

Uebersetzt 5) von Fr. Stromeyer, Prof. der Med. in Göttingen.

Das Mineral, welches den Gegenstand dieser Abhandlung ausmacht, wurde bisher zu den Spiesglanzerzen gezählt. Es ist ausnehmend selten und kömmt ausschließlich zu Huel Boys, einer Grube im Kirchspiel von Endillion in Cornwallis vor, die aber wegen ihrer geringen Ausbeute schon seit einiger Zeit nicht mehr betrieben wird.

4) Vergleich auch Lampadius in Samml. pract. chem. Abhandl. Bd. 2. S. 209 — 213 und Bd. 3. S. 238 — 240. G.

5) Aus Nicholsons Journal of natural Philosophy, Chemistry and the Arts, Vol. IX, Nro. 33. p. 14 — 18.

Die Seltenheit dieses Erzes mag gleichfalls Ursache seyn, daß dasselbe den Mineralogen des Auslandes bisher unbekannt geblieben ist; selbst in England sieht man es nur in wenig Sammlungen. Die schönsten und vollkommensten Exemplare davon befinden sich in der prachtvollen Sammlung des Herrn Philip Rashleigh, Esq. zu Menabilly in Cornwallis. Diesem [6]) und dem Grafen von Bournon [7]) verdanken wir auch eine Beschreibung dieses Erzes.

I.

Das eigenthümliche Gewicht dieses Minerals beträgt bey 65° Fahrenheit 5,766.

II.

Verhalten des Erzes vor dem Löthrohre auf Kohle.

Bei plötzlicher Erhitzung vor dem Löthrohre auf der Kohle, zerspringt es mit Knistern; wird es hingegen allmählig der Einwirkung des Flammenkegels ausgesetzt, so geräth es in Fluß und nimt nach dem Erkalten eine dunkle metallgraue Farbe an. Erhitzt man dieses Metallkorn stärker, so erheben sich weiße, anfangs schwefelig riechende, Dämpfe, die sich zum Theil an die Kohle ablagern. So lange die Entweichung dieser Dämpfe anhält, befindet sich das Metallkorn in einer Art von Kochen und erleidet eine sichtbar zunehmende Verminderung; sobald aber, als

6) Specimens of British Minerals, selected from the cabinet of Philip Rashleigh. Part 1. p. 34, Plate XIX.

7) Philosophical Transactions for 1804.

sie aufhören, fängt es an ruhig zu fließen. Seine Farbe ist nun aber dunkelgrau. Bei der Untersuchung schien dasselbe hauptsächlich aus geschwefeltem Blei zu bestehen, das gleich einer Schale ein kleines Kupferkorn einschloß, welches so ductil war, daß es sich mit dem Hammer breit schlagen ließ.

III.

Verhalten des Erzes gegen die Salpetersäure.

Etwas von dem zuvor auf das feinste zerriebenen Erze wurde in einem kleinen Kolben mit Salpetersäure, die zu gleichen Theilen mit Wasser verdünnt war, übergossen. Diese löste bei schwacher Digestionswärme unter starkem Aufbrausen eine beträgtliche Menge davon mit bläulichgrauer Farbe auf. Etwas Schwefel, der darin schwamm, wurde hinweggenommen und nachgehends die klare Flüssigkeit von dem auf dem Boden des Gefäßes noch befindlichen unaufgelösten Rückstande abgegossen. Hierauf wurde ein großer Theil des Säureüberschusses durch die Hitze verjagt, die Flüssigkeit alsdann hinlänglich mit destillirtem Wasser verdünnt und mit einer Auflösung von salzsaurem Natrum versetzt, die indessen keine Veränderung in der Durchsichtkeit derselben bewirkte. Eine schwefelsaure Natronauflösung fällete dagegen einen sehr reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Blei. Nachdem dasselbe von der darüberstehenden Flüssigkeit abgesondert worden war, wurde letztere mit Ammonium übersetzt, wodurch sie eine dunkelblaue Farbe erlangte. Außer Kupfer und etwas Eisen, welches sich unter der Gestalt von ochergelben Flocken absonderte, enthielt sie nun keine andere metallische Substanz weiter.

Der von der Salpetersäure unaufgelöste Rückstand wurde mit Salzsäure digerirt. Die hierdurch erhaltene Auflösung hatte eine strohgelbe Farbe, und wurde vom Wasser weiß niedergeschlagen. Dieser weiße Niederschlag verflüchtigte sich vor dem Löthrohre in Gestalt von sichtbaren weißen Dämpfen und gab, in Salzsäure wiederum aufgelöst, mit geschwefelwasserstofften Ammonium Spießglanzschwefel.

IV.

Verhalten des Erzes gegen die Salzsäure.

Die Salzsäure zeigte unmittelbar auf das pulverisirte Erz keine Einwirkung, aber durch einen Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure bewirkte man sehr schnell die Auflösung desselben in ihr. Es sonderte sich während des Auflösens reiner Schwefel ab. Die salzsaure Auflösung selbst wurde in Wasser gegossen, wodurch ein sehr reichlicher Niederschlag von weißem Spießglanzerz hervorgebracht wurde. Aus der durchgeseiheten Flüssigkeit schied sich beim langsamen Abrauchen salzsaures Blei in Krystallen aus. Das wenige, noch in der Flüssigkeit zurückgebliebene Blei wurde durch einige Tropfen Schwefelsäure hinweggenommen. Die Auflösung besaß nun eine hellgrüne Farbe und enthielt, gleich der vorigen, bloß Kupfer nebst Eisen, wovon ersteres mittelst einer Stange Zink in metallischem Zustande niedergeschlagen wurde.

Diese Versuche nebst mehreren andern, deren zu erwähnen ich für überflüssig gehalten habe, beweisen, daß die Bestandtheile dieses Erzes Blei, Spießglanz, Kupfer und etwas Eisen in Verbindung mit Schwefel sind, und

nimt man ferner auf das eigenthümliche Gewicht dieses Erzes, auf dessen äußere und innere Farbe, auf das Gefüge, den Bruch und dergl. übrige Eigenschaften Rücksicht, so läßt sich nicht bezweifeln, daß wenigstens die drei ersteren Metalle entweder in metallischem, oder doch in einem diesem sehr nahen, Zustande mit Schwefel verbunden in demselben enthalten sind und eine dreifache Schwefelverbindung (triple sulphuret) bilden.

Um das gegenseitige quantitative Verhältniß der aufgefundenen Bestandtheile zu bestimmen, unternahm ich hierauf folgende Zergliederung.

V.

Vollständige chemische Zerlegung der Erzes.

A. 200 Gran des zum feinsten Pulver zerriebenen Erzes wurden in einem gläsernen Kolben, mit 2 Unzen Salzsäure übergossen, in ein Sandbad gestellt. Da die Salzsäure in der Wärme kaum einige Einwirkung auf das Erz hatte, so wurde Salpetersäure so lange tropfenweise hinzugesetzt, als noch ein Aufbrausen sich zeigte und hierauf das Ganze eine Stunde hindurch in mäßiger Digestionswärme gehalten. Die Auflösung hatte eine grüne Farbe. Man sammelte den darin schwimmenden Schwefel, und ließ denselben in einem besondern Gefäße mit einer halben Unze Salzsäure digeriren. Als der Schwefel hinlänglich gereinigt schien, wurde er gehörig ausgewaschen und auf Fließpapier getrocknet. Er wog 34 Gran und hinterließ beim Verbrennen auf einer porcellainenen Tasse nur einen unbedeutenden dunkel gefärbten Flecken.

B. Aus der grünen Auflösung hatte sich beim Erkalten derselben ein weißer salziger Bodensatz niedergeschlagen, indessen verschwand dieser wiederum bei Anwendung der Wärme und durch den Zusatz derjenigen Salzsäure, worin zuvor der Schwefel digerirt worden war, und die Auflösung wurde wieder völlig durchsichtig. Man erhitzte sie nun bis zum Kochen, gab darauf drei Viertel destillirtes kochendes Wasser hinzu, wodurch sie auf der Stelle milchig wurde, und schüttete sie sodann gleich auf ein Filter, damit sie noch heiß durchlief. Der auf den Filter zurückgebliebene weiße Niederschlag, wog, nachdem er mit kochendem Wasser hinreichend ausgesüßt und in einem Sandbade getrocknet war, 63 Gran.

C. Das zum Aussüßen angewandte Wasser wurde zu der durchgeseiheten Flüssigkeit hinzugegeben und dieselbe hierauf allmählig zu wiederholten Mahlen abgeraucht, indem man sie nach jedem Abrauchen einige Stunden hindurch erkalten ließ. Auf diese Weise erhielt man eine beträgtliche Menge krystallisirtes salzsaures Blei. In die rückständige fast gänzlich abgerauchte Flüssigkeit tröpfelte man etwas Schwefelsäure und rauchte sie nun völlig bis zur Trockenheit ab. Beim Wiederauflösen des trocknen Rückstandes in destillirtem kochenden Wasser blieb eine geringe Menge schwefelsaures Blei unaufgelöst zurück. Das durch Krystallisation ausgeschiedene salzsaure Blei wurde hierauf in kochendem Wasser wiederum aufgelöset, und mit schwefelsaurem Natron versetzt. Das niedergeschlagene schwefelsaure Blei wog mit dem zuvor erhaltenen nach gehörigem Auswaschen und Trocknen auf einem erwärmten Sandbade 120,20 Gran.

D. Die durchgelaufene Flüssigkeit besaß jetzt eine blasse bläulichgrüne Farbe, die auf den Zusatz von Ammonium sich in dunkelblau umänderte. Es sonderten sich hiebey einige ockergelbe Flocken ab, die, gesammelt und getrocknet, in einem Porcellaintiegel mit Wachs erhitzt wurden, woranf sie der Magnet vollkommen anzog; sie wogen 2,40 Gran.

E. Die blaue Flüssigkeit wurde fast bis zur Trockne abgeraucht und nachgehends mit einer starken Kalilauge so lange gekocht bis das Ganze zu einer trocknen Masse eingetrocknet war. Diese wurde mit destillirtem kochenden Wasser übergossen und das schwarze Kupferoxyd davon auf ein Filter gesammlet und ausgesüßt. Dasselbe wog, nachdem es vollkommen getrocknet war, 32 Gran.

Die 200 Gran des angewandten Erzes hatten demnach bey dieser Behandlung gegeben:

A. Schwefel — —	34,00	Gran
B. Spießglanzoxyd —	63,00	—
C. Schwefelsaures Blei	120,20	—
D. Eisen — —	2,40	—
E. Schwarzes Kupferoxyd	32,00	—

Da aber offenbar die dieses Erz constituirenden Metalle sich in demselben im metallischen Zustande befinden, so ist diese Angabe folgendergestalt zu berichtigen. Der weiße durch Wasser aus der salzsauren Spießglanzauflösung niedergeschlagene Oxyd verhält sich zum metallischen Spießglanz wie 130; 100; folglich lassen sich in den 63 Granen des erhaltenen Oxyds 48,46 Gran Metall annehmen. Ferner das schwefelsaure Blei verhält sich zum metallischen Blei wie 141: 100. Die obigen 220,20 Gran

desselben halten also 85,24 metallisches Blei. Endlich das schwarze Kupferoxyd hält 20 Proc. Oxygen. Der Metallgehalt der 32 Gran desselben beträgt folglich 25,60 Gran.

Demnach ist das Verhältniß der Bestandtheile in 200 Gran des Erzes an:

Schwefel	—	—	34,	Gran
Spießglanz	—	—	48,46	—
Blei —	—	—	85,24	—
Eisen —	—	—	2,40	—
Kupfer —	—	—	25,60	—
			195,70	
		Verlust	4,30	

Oder hundert Theile desselben enthalten:

Schwefel	—	—	—	17,00
Spießglanz	—	—	—	24,23
Blei —	—	—	—	42,62
Eisen	—	—	—	1,20
Kupfer	—	—	—	12,80
				97,85
			Verlust	2,15

Ich habe allen Grund zu glauben, daß dieses angegebene Verhältniß der Bestandtheile ziemlich genau ist, indem ich bei zweimahliger genauer Wiederholung dieser Analyse durchaus keine wesentliche Verschiedenheit in den Resultaten erhalten habe.

Der Statt gefundene Verlust ist auf Rechnung des Spießglanzoxydes und des schwefelsauren Bleis zu schreiben, besonders aber auf Rechnung des erstern, wegen der großen Neigung desselben sich an das Filter

und die gläsernen Gefäße anzuhängen. Bei einigen der Präliminarversuche erhielt ich auch ein wenig Zink. Allein nachdem ich von der Güte des Hrn. R. Phillips einige vollkommen reine Krystalle dieses Erzes erhalten hatte, wurde ich gewahr, daß der Zink von ein wenig Blende hergerührt habe, die dem von mir zuerst zur Untersuchung angewandten Exemplar kaum sichtbar beigemengt war. [8])

V.

Chemische Zerlegung des Magnetkies, nebst Bemerkungen über einige andere Verbindungen des Schwefels mit dem Eisen.

Von C. Hatchett Esq.

Uebersetzt [9]) vom Prof. Fr. Stromeyer.

§. I.

Von den verschiedenen Schwefel-Metallen, die eine von den großen Abtheilungen der metallischen Substanzen ausmachen

8) Man vergleiche mit dieser Analyse in qualitativer und quantitativer Hinsicht, die Klaproth's in diesem Journ. Bd. 5. S. 31 — 34. G.

9) Aus Nicholson's Journal of natural Philosophy, Chemistry and the Arts. Vol. X, Nro. 40. p. 265 — 267 und Vol. XI. Nro. 41. p. 6 — 17.

machen, scheint keins über unsern Erdball so allgemein verbreitet zu seyn, als das Schwefeleisen oder der sogenannte Schwefelkies, denn man findet denselben in jeder Tiefe, unter allen Himmelsstrichen und in allen Gebirgsformationen, sowohl den ältesten als auch den allerneuesten. Es ist demnach bemerkenswerth, daß diese Art der Schwefelverbindung unter gewissen Umständen sich täglich auf dem nassem Wege erzeuget, und ich habe hierüber schon vor einigen Jahren in Verbindung mit Herrn Wiesemann der königlichen Societät zu London Bemerkungen mitgetheilt. [9]) Schon hieraus läßt sich abnehmen, daß der Schwefelkies in der großen Haushaltung der Natur eine Substanz von der größten Wichtigkeit seyn müsse, wenngleich derselbe in Rücksicht seiner Kostbarkeit kaum von einigem Belang ist.

§. II.

Der Schwefelkies und seine mannigfaltigen Abänderungen sind zu bekannt und so oft und so genau beschrieben worden, daß es nur überflüssig seyn würde, hier von denselben noch eine Charakteristik zu geben. Indessen verdient doch eine Varietät desselben, die sich durch einen bedeutend starken Magnetismus auszeichnet, eine besondere Erwähnung.

Obgleich mehrere neuere Mineralogen die Beschreibung dieser Varietät mitgetheilt haben, so scheint dieselbe bis jetzt noch keiner genauen chemischen Untersuchung unterworfen worden zu seyn; daher man auch bis auf den

9) Philosophical Transactions for 1798 p. 567.

heutigen Tag in Ungewißheit war, ob die magnetische Kraft diesem Schwefelkies eigenthümlich sey, oder ob dieselbe bloß von einem Antheil Magneteisenstein herrühre, der mit dem Schwefelkiese innig gemengt sey.

Man hat diese Varietät des Schwefelkies unter der Benennung Magnetkies (Magnetical Pyrites) in den Mineralsystemen aufgeführt. Derselbe hat meist eine tombackbraune, ins blaß Kupferrothe übergehende, Farbe, ist metallisch glänzend, giebt einen gelblichgrauen, schwach metallisch glänzenden, Strich und hat einen unebenen, zuweilen unvollkommen muschligen, Bruch und ein grobkörniges Gefüge. Er ist nicht sonderlich hart und giebt nur mit Mühe Funken am Stahl. Ist spröde und leicht zersprengbar. Seine Bruchstücke sind unbestimmt eckig. Das specifische Gewicht desselben ist bei 60° F. 4,518. Der Magnetkies ist bisher ausschließlich in einigen Theilen von Norwegen, Schlesien, Bayern und besonders zu Geier, Messersdorff und Breitenbrunn in Sachsen gefunden worden, indessen kommt derselbe auch in Cornwallis vor. Ich verdanke der Güte des Herrn Charles Greville einige Exemplare dieses Cornwallischen Magnetkies, die von seinem Bruder Herrn Robert Greville auf einem Topfsteinlager, das cubische Schwefelkieskrystalle eingesprengt enthielt, am Fuße des Berges Moel Elion oder Moel Aelio dem Berge Myrydd Mawr gegen über in Caernarvonshire in der größten Menge entdeckt worden sind. Derselbe kommt auf das vollkommenste mit den in meiner Sammlung sich befindenden Exemplaren des Magnetkies von Breitenbrunn überein.

Sein Magnetismus war so stark, daß eine Magnetnadel von 3 Zoll Länge sehr heftig davon bewegt wurde, und ein Stück von diesem Magnetkies von etwa 2 Quadratzoll wirkte noch in einer Entfernung von 4 Zoll auf die Nadel. Das Pulver, welches ein schwärzlichgraues, etwas metallisch glänzendes, Ansehen hatte, wurde von einem gewöhnlichen Magnet sogleich gezogen. Allein der Magnetkies selbst zeigte auf dasselbe keine Wirkung, eben so wenig als auf gefeiltes Eisen, ausgenommen, wenn man denselben einige Zeit zwischen Magnetstäben aufbewahrt hatte. In diesem Fall war seine Wirkung ausnehmend stark, er bewirkte ein völliges Umdrehen der Magnetnadel und zog gefeiltes Eisen leicht an. Auch schien derselbe diese Verstärkung seiner ursprünglichen Kraft nachgehends nicht zu verlieren. Bei den Exemplaren, die ich davon erhalten hatte, war in der Regel der Nordpol der stärkste.

§. III.

Nach den Erscheinungen zu urtheilen, die sich mir beim Aussetzen einiger Stücke dieses Magnetkies an die Luft zeigten, so scheint derselbe an der Luft der Oxydirung aber nicht der Vitriolisirung unterworfen zu seyn.

Vor dem Löthrohre verbreitet er einen schwefeligen Geruch und schmilzt zu einem fast schwarzen Kügelchen, das vom Magnet gezogen wird.

500 Gran, zu einem gröblichen Pulver zerstoßen, wurden in einer kleinen irdenen Retorte drei Stunden hindurch bis zum Rothglühen erhitzt. Während dieser Operation hatte das Pulver nur eine sehr unbedeutende Vermin-

derung am Gewicht erlitten und im Recipienten konnte man außer einem starken Geruch nach schwefeliger Säure nicht die geringste Spur von Schwefel wahrnehmen.

500 Gran desselben Pulvers wurden hierauf in einem Porcellaintiegel vier Stunden hindurch unter einer Muffel einem Rothglühefeuer ausgesetzt. Das Pulver hatte, nach dem Glühen, eine dunkelgraue Farbe mit einem Stich ins Dunkelrothe angenommen und wog 432,50 Gran. Es hatte folglich 67,50 Gran oder 13,50 Procent verloren. Allein bei genauerer Untersuchung des Rückstandes zeigte es sich, daß nur ein Theil des Schwefels hiedurch getrennt war.

Wurde der Magnetkies mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, so löste diese unter schwachem Aufbrausen einen Theil davon auf. Die entweichende Gasart besaß einen sehr deutlichen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Die Auflösung war blaßgrün. Ammonium bewirkte darin einen dunkelgrünen ins Schwärzliche fallenden Niederschlag und Blutlaugensalz einen sehr blaßblauen oder vielmehr weißen Niederschlag, der mit einigen blauen Theilchen untermischt war. In Berührung mit der Luft nahm dieser letztere nach und nach ganz die Farbe des gewöhnlichen Berlinerblau an. Der schwärzlichgrüne durch Ammonium bewirkte Niederschlag wurde an der Luft allmählig ockergelb gefärbt. Diese Erscheinungen beweisen hinlänglich, daß das Eisen in dieser Auflösung sich größten Theils auf der niedrigsten Stufe seiner Oxydation befinde, auf welcher es das grüne schwefelsaure Eisen und das weiße blausaure Eisen bildet; und folglich muß im Magnetkiese auch das Eisen sich entweder im vollkommen metallischen oder doch in einem diesem sehr nahen Zustande befinden.

Salpetersäure von 1,38 eigenthümlichen Gewichts, und mit gleichen Theilen Wasser verdünnt, zeigte Anfangs nur eine sehr schwache Einwirkung auf den Magnetkies; aber sobald man ihre Einwirkung durch die Hitze unterstützte, wurde derselbe unter starkem Aufbrausen und Entbindung von Salpetergas aufgelöst. Indessen ist das hierbei Statt findende Aufbrausen bei weitem nicht so heftig, als wenn man gewöhnlichen Schwefelkies auf eine ähnliche Art behandelt. Es ist ferner bemerkenswerth, daß, wenn man die Digestion nicht zu lange unterhält, sich dann eine beträgtliche Quantität Schwefel, in Substanz, ausscheidet; dahingegen bei dem gewöhnlichen Schwefelkies man hiervon nur äußerst wenig bei dieser Behandlung erhält, obgleich der wirkliche Gehalt an Schwefel in dem letztern weit beträgtlicher ist als in dem erstern, wie ich bald Gelegenheit haben werde, zu zeigen.

Als man den gepülverten Magnetkies mit Salzsäure übergoß, so entstand sogleich ein leichtes Aufbrausen, das durch Anwendung von Wärme sehr heftig wurde. Es entband sich eine ansehnliche Menge eines Gas, das sich durch seinen Geruch, durch seine Entzündlichkeit, durch die Farbe seiner Flamme, durch die Ablagerung von Schwefel bei seinem Verbrennen und durch mehrere andere Eigenschaften als Schwefelwasserstoffgas zu erkennen gab.

Zugleich schied sich etwas Schwefel aus. Dieser hüllte einige Kiestheilchen dergestalt ein, daß sie dadurch gegen die Einwirkung der Säure geschützt wurden und von derselben unaufgelöst zurückblieben.

Die salzsaure Auflösung hatte eine blaß gelblichgrüne Farbe. Mit Blutlaugensalz gab sie einen blaßblauen oder

vielmehr weißen, mit blau untermischten, Niederschlag, und mit Ammonium einen dunkel schwärzlichgrünen, der an der Luft sich allmählich ockergelb färbte. Diese Erscheinungen bestättigen aufs Neue die aus dem Vorhergehenden gezogene Folgerung, nämlich, daß das Eisen, so wie es im Magnetkies enthalten ist, sich, wenn auch nicht im wirklichen, doch in einem fast metallischen Zustande befinde.

Ich stellte noch mehrere andere Versuche an, allein da diese nur das bisher Gesagte bestättigen, so will ich derselben hier weiter nicht erwähnen und schreite nun zu der Erzählung der, die vollständige Analyse betreffenden, Versuche.

§. IV.

A. Hundert Gran des zum feinsten Pulver zerriebenen Kieses wurden in einem gläsernen Kolben, der in ein Sandbad gestellt war, mit 2 Unzen Salzsäure übergossen. Es fanden hierbei die schon beschriebenen Erscheinungen Statt, und es bildete sich eine gelblichgrüne Auflösung. Der Rückstand wurde hierauf mit 2 Theilen Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure digerirt, wobei eine Quantität reiner Schwefel erhalten wurde, die getrocknet 14 Gran wog.

B. Die Säure, worin man den Rückstand digerirt hatte, wurde zu der ersten salzsauren Auflösung hinzugegeben. Außerdem wurde noch etwas Salpetersäure hinzugeschüttet, um die Oxydation des Eisens zu befördern und die Fällung desselben durch Ammonium zu erleichtern, welche letztere man auch, nachdem die Flüssigkeit eine geraume Zeit über gekocht hatte, bewerkstelligte. Den erhaltenen Niederschlag ließ ich mit Kalilauge aufkochen.

Hierauf wurde er ausgesüßt, getrocknet und mit Wachs in einem bedeckten Porcellaintiegel bis zum Rothglühen erhitzt. Der Magnet zog ihn nun vollkommen. Das Gewicht desselben belief sich auf 80 Gran.

C. Ich untersuchte die Kalilauge mittelst salzsaurem Ammonium, konnte aber keine Alaunerde daraus erhalten.

D. Der durchgelaufenen Flüssigkeit, aus welcher mittelst des Ammonium das Eisen gefällt war, wurde so lange salzsaurer Baryt zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgte. Dieser Niederschlag, den man noch zuvor mit etwas Salzsäure digerirte, wurde gesammelt, ausgewaschen und, nachdem er in einem Platintiegel einige Minuten einer schwachen Rothglühehitze ausgesetzt worden, gewogen. Er betrug 155 Gran. Diese 155 Gran schwefelsaurer Baryt zeigen nach der genauen Angabe des Hrn. Chenevix einen Schwefelgehalt von nahe 22,50 an. Dieser zu den obigen 14 Gran addirt, giebt einen Totalgehalt von 36,50 Schwefel.

E. Wurden nun zu diesen 36,50 Gran Schwefel die oben erhaltenen 80 Gran schwarzes Eisenoxyd hinzugerechnet, so fand sich ein Gewichtsüberschuß von 16,50 Gran. Diesen hat man aber offenbar auf Rechnung der Oxydation zu schreiben, indem das Eisen sich in dem Magnetkies im metallischen oder doch wenigstens in einem diesem sehr nahen Zustande befindet, und ist bloß eine Folge der bei der Analyse eingeschlagenen Methode. Es läßt sich demnach der wahre Eisengehalt für diesen Fall auf 63,50 Gran annehmen.

Die 100 Gran Magnetkies haben folglich gegeben:

Schwefel	A.	14	36,50 Gran	
	D.	22,50		
Eisen	E.	—	63,50	—
			100.	

Diese Analyse wurde hierauf auf dieselbe Weise wiederholt, ausgenommen, daß dies Mahl das Ganze nachgehends mit Salpetersäure so lange digerirt wurde, bis aller Schwefel völlig in Schwefelsäure verwandelt worden. Nachdem das Eisen mittelst Ammonium ausgeschieden war, wurde, wie im obigen Fall, die Flüssigkeit mit salzsaurem Baryt versetzt. Der hierdurch gebildete Niederschlag wog 245 Gran. Nun ist der Gehalt an Schwefelsäure im schwefelsauren Baryt von Chenevix auf 23,5 in Hundert bestimmt und der Gehalt an Schwefel in der Schwefelsäuremasse, die in 100 Theilen schwefelsauren Baryt enthalten ist, auf 14,5 [10]). Folglich beläuft der Schwefelgehalt in den 245 Gran schwefelsauren Baryt sich sehr nahe auf 36 Gran. Man kann demnach das quantitative Verhältniß des Schwefels im Magnetkies auf 36,50 oder vielleicht richtiger auf 37 festsetzen, weil für die dem Magnetkies etwa zufällig eingemengten Erdtheilchen noch ein kleiner Abzug zu machen ist, und in der That fand sich bei der letzten Untersuchung nach völliger Säuerung ein wenig Quarz.

Die durch die eingeschlagene Operationsmethode Statt gefundene Gewichtszunahme beim Eisen muß, wie ich schon bemerkt habe, der Oxydation des Eisen zugeschrieben wer-

10) Transactions of the Royal Irish Academy Vol. VIII. p. 240. (Scherer's Journ. der Chem. Bd. 10. S. 72. Vergl. mit Bucholz ebd. S. 367 u. f. und Klaproth d. J. Bd. 5. S. 518 u. f.)

den, denn das Eisen, wie es durch die Analyse erhalten wurde, befand sich in dem Zustande des schwarzen Oxydes. Indessen sowohl der Magnetkies, als auch alle übrige Schwefelkiese enthalten das Eisen unbezweifelt, wenn nicht im vollkommen metallischen, doch in einem diesem sehr nahen Zustande. Nun hält das schwarze Eisenoxyd, oder das Protoxyde des Eisens, wie Dr. Thomson es in seinem System der Chemie nennt, nach Lavoisier's und Proust's Bestimmung in Hundert 27 Oxygen. Folglich ist der wahre Oxygengehalt der obigen 80 Gran 21,6. Allein die Gewichtszunahme belief sich nur auf 16,5. Es muß also, aller Wahrscheinlichkeit zu Folge das Deficit von 5,1 schon mit einem Antheile oder mit der ganzen Masse Eisen im Magnetkies verbunden gewesen seyn. Ein geringer Theil ist indessen noch von einem andern Umstande abzuleiten. Obgleich das richtige Verhältniß des Oxygen zum Eisen, wie 27 : 73 im schwarzen Oxyd ist und 100 Theile Eisen 37 Oxygen absorbiren, um zum schwarzen Oxyd zu werden, so hält es doch äußerst schwer, sich das Eisen gerade vollkommen in diesem Zustande zu verschaffen, und man wird gemeiniglich einen kleinen Ueberschuß am Gewicht erhalten, wie ich dieses öfters bei vielen Versuchen, von denen mehrere gerade in dieser Absicht von mir unternommen worden waren, bemerkt habe. Löste ich 100 Theile feinen Eisendraht in Salzsäure auf, fällete darauf das Eisen mittelst Ammonium, süßte es aus, trocknete es und erhitzte es mit etwas Wachs in einem bedeckten Porcellaintiegel, so belief sich das Gewicht des erhaltenen schwarzen Oxydes Statt 137 gemeiniglich auf 139 oder 140. Die angewandte Menge Wachs konnte unmöglich

eine wägbare Quantität Kohle oder eines andern Rückstandes hinterlassen haben und die wahre Ursache dieser Gewichtsvermehrung scheint vielmehr in der Luft zu liegen, indem es unmöglich fällt, dieselbe völlig auszuschließen. Nachdem nämlich das Wachs verbrannt ist, fängt das Oxyd von neuem wieder an, auf seiner Oberfläche mit dem Oxygen der Luft in Verbindung zu treten und zum rothen Oxyd zu werden, daher die Oberfläche desselben, in Vergleichung der Farbe im Innern der Masse ein bräunliches Ansehen hat. Dieser Ursache bin ich demnach auch geneigt, die Zunahme an Gewicht zum Theil zuzuschreiben, die in vorstehender Analyse in Rücksicht des Eisens Statt fand.

§. V.

Bevor ich über die Natur des Magnetkies anderweitige Bemerkungen anstelle, wird es anpassender seyn, zuvor die vergleichenden Analysen zu geben, die ich mit einigen Abänderungen des gemeinen Schwefelkieses angestellt habe. Das dabey befolgte Verfahren war genau dasselbe, wie ich es schon beschrieben habe, daher es hinreichend seyn wird, bloß die Resultate dieser Versuche herzusetzen. Indessen muß ich noch bemerken, daß der Schwefel bei allen diesen Zerlegungen vollkommen in Schwefelsäure verwandelt wurde, die man nachgehends durch Baryt fällte. In der Wahl der Exemplare wurde ferner die größte Vorsicht beobachtet. Alles, was einen Anschein von Verwitterung, oder von Beimengung fremder Substanzen hatte, wurde zurückgeworfen und nur vollkommen frische und reine Bruchstücke genommen. — Das Eisen wurde, wie zuvor, in schwarzes Oxyd verwandelt, und die Gewichts-

zunahme bei einer jeden Analyse stand bis auf eine unbedeutende Kleinigkeit genau im Verhältnisse mit der Menge Oxygen, die erfordert wurde, um eine gegebene Quantität metallisches Eisen in schwarzes Oxyd umzuwandeln, so wie dieselbe, nach Abzug des Schwefels von der Totalsumme der zum Versuch angewandten Menge Schwefelkies, in einem jeden dieser untersuchten Schwefelkiese enthalten seyn mußte.

Das Eisen befand sich folglich in diesen Schwefelkiesen in vollkommen metallischem Zustande und ist daher auch als solches in den folgenden Resultaten dieser Untersuchungen angenommen worden.

Nro. 1.	Schwefelkies in Dodecaëdern mit Pentagonalflächen krystallisirt von 4,830 spec. Gewicht.	Schwefel Eisen	52,15 47,85 100.
Nro. 2.	Schwefelkies in gestreiften Würfeln krystallisirt.	Schwefel Eisen	52,50 47,50 100.
Nro. 3.	Schwefelkies in Würfeln mit glatten Oberflächen krystallisirt und von 4,831 spec. Gewicht. Dieser fand sich in dem Topfstein, worin der Magnetkies einbrach, eingesprengt.	Schwefel Eisen	52,70 47,30 100.
Nro. 4.	Strahliger Schwefelkies von 4,698 spec. Gewicht.	Schwefel Eisen	53,60 46,40 100.
Nro. 5.	Eine kleinere Abart des strahligen Schwefelkieses von 4,775 specif. Gewicht.	Schwefel Eisen	54,34 45,66 100.

Nach der verschiedenen Gestalt, dem Glanz, der Farbe dieser Schwefelkiese zu urtheilen, erwartete ich eine größere Verschiedenheit in den Verhältnissen der Bestandtheile; allein, da diese Resultate durch mehrere Versuche bewährt gefunden worden, so glaube ich nicht, in ihre Genauigkeit Mistrauen setzen zu können.

Der in regelmäßigen Formen krystallisirte Schwefelkies, als der cubische und dodecaëdrische, enthalten demnach, obiger Bestimmung zu Folge, weniger Schwefel und mehr Eisen, als der strahlige Schwefelkies und wahrscheinlich auch alle andere nicht regelmäßig krystallisirte Schwefelkiese. Dessen ungeachtet ist dieser Unterschied nicht sehr beträglich, denn bei dem dodecaëdrischem Schwefelkies, der von den vollkommen krystallisirten Abänderungen des Schwefelkies den kleinsten Gehalt an Schwefel besaß, betrug derselbe 52,15 und im strahligen Schwefelkiese No. 5. 54,34. Der Unterschied folglich war nur 2,19. Also das mittlere Verhältniß des Schwefels in allen untersuchten Schwefelkiesen ist 53,24 in Hundert. Setzt man nun das Verhältniß des Schwefels im Magnetkiese auf 36,50 oder auf 37 in Hundert, so ergiebt sich hieraus in Rücksicht des Schwefelgehaltes zwischen diesem und dem gemeinen Schwefelkiese ein Unterschied von 16,74 oder von 16,24 in Hundert. Der Magnetkies ist folglich, obgleich ebenfalls auch ein geschwefeltes Eisen, doch vom gemeinen Schwefelkiese durchaus verschieden, und ich werde in folgendem §. zeigen, daß man bisher nicht gewußt habe, daß ein in den eben erwähnten Verhältnissen Statt findendes Schwefeleisen in der Natur vorkomme.

§. VI.

Obgleich der Schwefelkies eine von den gemeinsten Mineralsubstanzen ist, so fällt dennoch, in Vergleichung, die Entdeckung seiner wahren Beschaffenheit in sehr neue Zeiten; denn es scheint, daß selbst Agricola (dessen Kenntniß der Mineralien nach dem damaligen Zustande dieser Wissenschaft gewiß vorzüglich groß war) den ausgezeichnetsten Bestandtheil desselben, das Eisen, nicht kannte. Henckel zu Folge war Martin Lister der erste, welcher dieses erkannte. Letzterer sagt nämlich vom Schwefelkiese „Pyrites, purus putus, ferri metallum est."

Seit Henckels Zeit scheint der Schwefelkies sehr wenig die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen zu haben, bis Proust, der gelehrte Professor der Chemie zu Madrid, zwei Abhandlungen bekannt machte, in denen er behauptete, daß es zwei geschwefelte Verbindungen des Eisens gebe, von denen die eine bloß durch die Kunst zu bewerkstelligen sey, die andere hingegen natürlich vorkomme. Die erstere nämlich sey dasjenige Schwefel-Eisen, welches in den Laboratorien durch Zusammenschmelzen des Schwefels mit Eisen gewonnen würde. Dasselbe unterscheide sich von der andern Art (welches der bekannte Schefelkies sey) durch seine Auflöslichkeit in Säuren und namentlich in Salzsäure, wobei Schwefelwasserstoffgas sich entbinde, durch seine Farbe und seine geringere Dichtigkeit.

Nach Proust ist das erstere, oder das künstliche Schwefel-Eisen zusammengesetzt aus 60 Theilen Schwefel und 100 Theilen Eisen, da hingegen das andere oder der gemeine Schwefelkies aus 90 Theilen Schwefel und 100 Theilen Eisen bestehe.

Ferner bemerkte er, daß der Schwefel sich bei dem erstern nur schwierig ausscheiden lasse, dagegen der Ueberschuß an Schwefel in dem andern oder dem gemeinen Schwefelkiese leicht mit Hülfe des Feuers ausgetrieben werden könne, und daß dann der Rückstand sich im Zustande der erstern Schwefelverbindung befinde. [10]) Hundert Theile dieser Substanz sind demnach zusammengesetzt aus 62,50 Eisen und 37,50 Schwefel; und 100 Theile des gemeinen Schwefelkies enthalten, ebenfalls nach dieser Angabe, 52,64 Eisen und 47,36 Schwefel.

Dieses Verhältniß sieht Proust als das Minimum und Maximum der Verbindung des Schwefels mit dem Eisen an. In Rücksicht des letztern läßt er einige Abweichungen zu, was aber die Zusammensetzung des erstern anbetrifft so sieht er sie als constant an, und durch die unabänderlichen Gesetze der Verhältnisse, in denen Substanzen gegenseitig in Verbindung treten können, auf dieses Verhältniß eingeschränkt. [11]) Zugleich macht er die Bemerkung, daß

10) Journal de Physique Tome LIII und Tome LIV. (S. Scherer's Journal der Chemie Bd. 9. S. 378 und Bd. 10. S. 53.) Von p. 91. u. 92. Tome LIV. erhellt es deutlich, daß der Verfasser keineswegs der Meinung ist, daß das erstere Schwefeleisen in Hundert 60 Schwefel enthalte, sondern daß 100 Theile Eisen mit 60 Theilen Schwefel verbunden 160 Theile dieses Schwefeleisens geben. So wie auf eine ähnliche Weise 90 Theile Schwefel mit 100 Theilen Eisen zusammengeschmolzen 190 Theile eines Products liefern, das dem gemeinen Schwefelkiese völlig analog ist. H.

11) Journal de Physique Tome LIII. p. 90.

man bis jetzt dieses Schwefel-Eisen in der Natur noch nicht angetroffen habe. [12])

Diese Behauptungen stützt Proust auf folgende Erfahrungen:

1) Unterwarf er den Schwefelkies von Soria in einer bis zum Rothglühen erhitzten Retorte der Destillation, so gab derselbe nahe an 20 Procent Schwefel.

2) Der Rückstand dieses der Destillation unterworfenen Schwefelkieses, hatte durchaus die physischen und chemischen Eigenschaften der gewöhnlichen Schwefelkiese verloren, aber dagegen die der künstlichen erlangt.

3) Wurde hierauf der Rückstand mit einer Quantität Schwefel von neuem mäßig erhitzt, so eignete sich derselbe die 20 Procent Schwefel die er zuvor verloren, hatte, wiederum an, und erlangte mit ihm zugleich auch fast alle die chemischen und physischen Eigenschaften wieder, die ihm als gemeinem Schwefelkies eigen sind.

4) Erhitzt man Schwefel und Eisenfeilspäne oder feinen Eisendrath in einer Retorte zusammen bis zum schwachen Rothglühen, so erhält man ein Produkt, in welchem das Verhältniß des Schwefels sich ungefähr auf 20 bis 30 Theile beläuft. Wenn man aber hierauf dieses Product abermals mit Schwefel im Feuer bis zum völligen Rothglühen behandelt, so wird ein Schwefel-Eisen erzeugt, welches in Säuren sich schnell auflöset, und eine reichliche Menge Schwefelwasserstoffgas liefert.

12) Eben daselbst. Tome LIV. p. 93. Le regne minéral, jusqu'ici ne nous a point encore presenté le fer sulfuré au minimum. (Seitdem hat er es in den Meteorsteinen gefunden T. LX. S. 198).

Dieses ist das wahre zum Minimum geschwefelte Eisen, worin das Verhältniß des Schwefels zum Eisen nach einem unabänderlichen Gesetze auf 59 oder 60 : 100 fest bestimmt ist, oder worin der Schwefelgehalt, wie schon angemerkt, beständig 37,50 in Hundert beträgt. Und zuletzt

5) wird dieses zum Minimum geschwefelte Eisen aufs neue mit Schwefel gemischt, und sehr vorsichtig der Destillation unterworfen, so erhält man ein Product, das, wofern man nur den gehörigen Feuersgrad beobachtet hat, alle Eigenschaften, sowohl physische als chemische, des natürlichen gemeinen Schwefelkieses, bis auf die Dichtigkeit desselben, besitzt.

Die Anwendung, die sich von den so eben angeführten Beobachtungen auf den eigentlichen Gegenstand dieser Abhandlung machen läßt, ist sehr klar. Denn, wenn man erwägt, daß der Magnetkies von dem gewöhnlichen Schwefelkiese in Rücksicht der Farbe, der Härte, der Auflöslichkeit in Schwefelsäure, und noch mehr in Salzsäure, und der reichlichen Erzeugung von Schwefel-Wasserstoffgas, während dessen Auflösung in diesen Säuren so beträchtlich abweicht; wenn ferner durch dessen Zerlegung es aufgefunden ist, daß derselbe in Hundert aus 36 bis 37 Schwefel und 63 Eisen besteht; und wenn endlich es erwiesen ist, daß das künstliche Schwefeleisen, von dem zuletzt die Rede war, in Absicht der Beschaffenheit und des Verhältnisses seiner Bestandtheile, so wie auch in allen erwähnten Eigenschaften, mit dem Magnetkies übereinkommt: so ist es augenscheinlich, daß der Magnetkies eine und dieselbe Substanz mit diesem Schwefel-Eisen, das man bisher

her nur als ein Product unserer Laboratorien kannte, ist. Um indessen meinen Absichten vollkommen zu entsprechen, so stellte ich mit diesem künstlichen Schwefeleisen, das ich aus Schwefel und feinem Eisendraht bereitete, besonders Versuche an. Diesen zu Folge kömmt diese Substanz in allen beim Magnetkies aufgefundenen chemischen Eigenschaften mit diesem überein, und die durch Blutlaugensalz und Ammonium in den salzsauren und schwefelsauren Auflösungen bewirkten Niederschläge waren genau dieselben. Das spec. Gewicht fand ich 4,390, da das vom Magnetkies, wie oben angezeigt, 4,518 war.

§. VII.

In sofern es sich durch Uebereinstimmung in den chemischen Eigenschaften und durch die Zerlegung erweisen läßt, so ist der Magnetkies ohne Widerrede eine natürliche Schwefelverbindung und kömmt auf das genaueste mit demjenigen Schwefeleisen überein, das man bisher nur als ein künstliches Product kannte. Soll indessen diese Annahme völlig befriedigend seyn, so muß zuvor noch die Frage gelöset werden, wie dieselben sich in Rücksicht des Magnetismus verhalten. Der gemeine Schwefelkies scheint keine Einwirkung auf die Magnetnadel zu haben, und sollten etwa einige Abänderungen desselben vom Magnet schwach gezogen werden, (welches ich indessen weder selbst habe wahrnehmen können, noch in irgend einem Werke über den Magnetismus angemerkt gefunden habe,) so besitzt derselbe dennoch durchaus keine Polarität, und scheint auch nicht fähig zu seyn, dieselbe zu erlangen. Da folg-

lich das Eisen sich in dem Schwefelkiese unbezweifelt im metallischen Zustande befindet und zwar in einem ansehnlichen Verhältnisse darin vorkömmt, so muß nothwendig der Verlust dieser charakteristischen Eigenschaft des metallischen Eisens dem damit verbundenen Schwefel zugeschrieben werden.

Indessen haben wir doch so eben gesehen daß es eine natürliche Verbindung des Eisens mit dem Schwefel giebt, worin der Gehalt des letztern auf 36,50 bis 37 in Hundert ausmacht, und die im Besitz aller derjenigen Eigenschaften ist, die man bisher nur ausschließlich, wenigstens in einem bedeutenden Grade, dem bekannten Magnet-Eisenstein zuerkannte, und von der es zugleich streng chemisch erwiesen ist, daß sie kein Gemenge aus gemeinem Schwefelkies mit Magnet-Eisenstein ist, wie man dieses wol Anfangs mag vermuthet haben. [13])

Dies ist allerdings sehr merkwürdig und veranlaßte mich, genauer den Einfluß des Schwefels auf die Fähigkeit des metallischen Eisens, den Magnetismus anzunehmen und zurück zu halten, zu untersuchen. Zu dem Ende bereitete ich mir etwas geschwefeltes Eisen, indem ich eine beträgtliche Menge Schwefel mit etwas feinem Eisendraht bis zum mässigen Rothglühen der Masse erhitzte. Das

13) Dieses ist zwar schon hinlänglich durch die oben aufgefundenen Thatsachen bewiesen. Es verdient indessen noch hier bemerkt zu werden, daß, wenn man ein Gemenge von gepülvertem Schwefelkies und Eisenfeilspäne mit Salzsäure digerirt, man nur reines Wasserstoffgas erhält, gerade so als wenn man nur bloß Eisen allein damit digerirte. H.

erhaltene Product war der Farbe und dem Glanz im Innern nach dem Magnetkiese sehr ähnlich, und nachdem es einige Stunden hindurch zwischen Magnetstäben gelegen hatte, so nahm ich an demselben einen so hohen Grad von Polarität wahr, daß die Magnetnadel von demselben so heftig angezogen und abgestoßen wurde, daß sie sich jedes Mahl dabey um ihre Axe drehte. Nach Verlauf von einigen Wochen, während welcher Zeit dasselbe außer aller Gemeinschaft mit einem Magnet gewesen war, hatte es diese Kraft nicht verloren, sondern nur eine unbedeutende Verminderung derselben erlitten. Um aber Eisenfeilspäne aufzuziehen, war, wie bei dem Magnetkiese in seinem natürlichen Zustande, der Magnetismus desselben nicht stark genug.

Da indessen dieses Schwefeleisen nicht so viel Schwefel als der Magnetkies enthielt, so mischte ich dasselbe, nachdem es zuvor pulverisirt worden war, mit einer reichlichen Menge Schwefel und unterwarf es der Destillation aus einer Retorte, welche allmählig bis zum völligen Rothglühen der Bauchs erhitzt wurde. Bei dieser Operation hatte das geschwefelte Eisen, in Rücksicht der Farbe, weit mehr das Ansehen des gepülverten gemeinen Schwefelkieses, erhalten; allein, was seine chemische Beschaffenheit anlangte, sowohl die Auflöslichkeit in Salzsäure mit Erzeugung von Schwefelwasserstoffgas, als auch die Beschaffenheit der durch Blutlaugensalz und Ammonium in dieser Auflösung bewirkten Niederschläge, so ähnelte es vollkommen dem Magnetkiese. Außerdem zeigte es sich, bei dessen Zerlegung, daß es aus 35 Theilen Schwefel und 65 Theilen Eisen zusammengesetzt war; und obgleich wegen seines pulverartigen

Zustandes sein Magnetismus nicht so leicht untersucht werden konnte, so ließ doch das starke Anhängen desselben an den Magnet und mehrere andere Umstände schließen, daß es auch in dieser Eigenschaft dem Magnetkiese nicht nachstehe.

Hierauf wurde ein anderes, von dem vorigen im Verhältniß seiner Bestandtheile verschiedenes, Schwefeleisen verfertigt. Aber auch dieses, nachdem es einige Zeit zwischen Magnetstäben gelegen hatte, verhielt sich, in Hinsicht der Annahme und Beibehaltung der magnetischen Kraft, wie die erstern.

Es ist demnach gewiß, daß, wenn eine Quantität Schwefel, die gegen 35 bis 37 in Hundert beträgt, mit dem Eisen verbunden wird, dieses nicht nur nicht dadurch gehindert wird, Magnetismus anzunehmen, sondern auch dadurch in Stand gesetzt wird, denselben dergestalt zurückzuhalten, daß es sich in jeder Rücksicht als ein permanenter Magnet verhält. Schwarzes Eisenoxyd schien sich mit Schwefel nicht so leicht zu verbinden als gefeiltes Eisen, unterwarf man indessen das erhaltene Product einer nochmahligen Operation, so erhielt man ein Schwefeleisen, welches dem so eben beschriebenen vollkommen ähnlich war, die chemischen und magnetischen Eigenschaften nicht ausgeschlossen. Bei diesem Proceß wurde aber ohne Zweifel das Eisen völlig reducirt, oder doch gewiß dem metallischen Zustande sehr nahe gebracht.

Eisen, das noch mit einer größern Menge Oxygen verbunden ist, als z. B. der feine graue Eisenglanz aus Schweden, giebt bei einmahligem Zusammenschmelzen mit Schwefel kein Schwefeleisen, obgleich es eine dunkelbraune,

hin und wieder pfauenschweifig angelaufene, Farbe angenommen hatte und ein wenig vom Magnet gezogen wurde.

Hierauf unterwarf ich 50 Gran zu Pulver zerriebenen Magnetkies mit dem dreifachen Gewicht Schwefel genau gemengt der Destillation, und erhitzte die Retorte nach und nach bis zum mäßigen Rothglühen des Bauches derselben. Nach beendigter Destillation wog der Kies 54,50 Gran. Er hatte folglich in Hundert einen Zuwachs von 9 Theilen Schwefel erlitten, so daß in demselben der Totalgehalt an Schwefel = 45,50 oder 46 Procent betrug. Das Pulver sah grünlich gelb aus, fast gerade so wie das Pulver des gemeinen Schwefelkies. Mit Salzsäure digerirt, gab es kein Schwefelwasserstoffgas, dessen ungeachtet löste sich etwas davon auf. Diese Auflösung verhielt sich bei ihrer Prüfung mit Blutlaugensalz und Ammonium durchaus nicht verschieden von der des rohen Magnetkies. Vom Magnet wurde dieses Pulver vollkommen gezogen.

Aus allen diesen angeführten Versuchen geht nun deutlich genug hervor, daß das Eisen sich mit dem Schwefel in einem ansehnlichen Verhältnisse verbinden kann, ohne an seiner Empfänglichkeit, zum Magnet zu werden, zu verlieren, vielmehr erlangt es durch diese Verbindung das Vermögen, den einmahl mitgetheilten Magnetismus hartnäckiger zurückzuhalten. Und es ist ferner gewiß nicht wenig auffallend, daß Eisen mit 45 oder 46 Procent Schwefel verbunden, noch vom Magnet gezogen wird, dagegen eben dieses Metall mit 52 Procent oder mehr Schwefel verbunden, obgleich ebenfalls im metallischen Zustande, nicht die geringste Wirkung auf die Magnetnadel äußert.

Man kann demnach annehmen, daß die Empfänglichkeit des Eisens für den Magnetismus durch ein bestimmtes Verhältniß von Schwefel vernichtet wird, und daß dieser Einfluß des Schwefels, obgleich wenig, sich doch schon bei dem Verhältnisse von 46 in Hundert offenbaret. Eine völlige Zerstörung des Magnetismus des Eisens muß aber schon früher, ehe das Verhältniß des Schwefels bis auf 52 in Hundert angewachsen ist, Statt finden. Das genaue Verhältniß aber, bei dem diese Vernichtung des Magnetismus eintritt, habe ich durch die vorliegenden Versuche noch nicht bestimmen können.

Der Schwefel zeigt demnach auf das Eisen eine ähnliche Wirkung, wie der Kohlenstoff. Denn obgleich das Eisen sehr leicht magnetisch wird, so kann man ihm doch nur durch Umwandlung in Stahl die Permanenz dieser Eigenschaft verschaffen.

Dieses merkwürdige Zusammentreffen der Einwirkung des Kohlenstoffs und Schwefels auf den Magnetismus des Eisens, bewog mich, auch den des Phosphors in dieser Absicht zu untersuchen, zumahl, da die Bemerkung von Pelletier, daß das gephosphorte Eisen vom Magnet gezogen würde [14]), meine Erwartung spannte, obgleich ich wohl wußte, daß mehrere Substanzen vom Magnet gezogen werden, ohne deswegen die Fähigkeit zu besitzen, selbst zu Magneten zu werden.

Zu dem Ende bereitete ich mir eine Quantität gephosphortes Eisen, indem ich Phosphor in kleinen Stücken in einen bis zum mäßigen Rothglühen erhitzten und mit fei-

14) Annales de Chimie T. XIII. p. 114.

nem Eisendrath angefüllten Tiegel eintrug. Es fanden dabei die bekannten Erscheinungen Statt, als eine blendend weiße Flamme und ein schnelles Fließen des Eisens. Nach dem Erkalten des Tiegels, war dieses weiß, zeigte ein faseriges Gefüge, war sehr spröde, aber hart und völlig in gephosphortes Eisen umgeändert. Kleine Stücke davon wurden vom Magnet sehr stark gezogen; und nachdem ich zwei oder drei der größten Stücke einige Stunden zwischen Magnetstäben hatte liegen lassen, so nahm ich zu meiner Freude wahr, daß sie sehr starke Magnete geworden waren. Sie zogen und stießen nicht nur die Magnetnadel vollkommen an und ab, so daß sie sich jedes Mahl dabei umdrehte, sondern sie zogen auch Eisenfeilspäne und Stücke feinen Claviersaitendrahts von einem halben Zoll Länge mit in die Höhe. Obgleich dieselben jetzt schon über drei Wochen mit keinem Magnet in Berührung waren, kann ich dennoch nicht die geringste Schwächung, in Rücksicht der Intensität ihres Magnetismus bemerken.

Die drei entzündbaren Stoffe, der Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor, die überhaupt in Hinsicht ihrer chemischen Einwirkungen auf das Eisen so sehr mit einander übereinkommen, beweisen sich folglich auch darin ähnlich, daß sie dem Eisen die Eigenschaft ertheilen, den Magnetismus stärker an sich zu halten. Im folgenden §. werde ich hierüber noch mehrere und ausführlichere Bemerkungen beibringen.

§. VIII.

Aus dem Inhalte der vorigen §§ ergeben sich folgende Hauptresultate.

1) Daß der Magnetkies nicht allein in Sachsen u. s. w. vorkömmt, sondern auch ein Eigenthum Großbrittanniens ist, und daß sich von demselben in Caernarvonshire beträgtliche Adern finden.

2) Daß Schwefel und metallisches Eisen die Bestandtheile des Magnetkies ausmachen, und daß das Verhältniß des erstern auf 36,50 oder 37 und das des letztern auf 63,50 oder 63 in Hundert desselben sich beläuft.

3) Daß die chemischen und übrigen Eigenschaften den Magnetkies sehr von dem gemeinen Schwefelkiese unterscheiden, obgleich auch dieser eine Zusammensetzung aus Schwefel und metallischem Eisen ist; daß das Verhältniß des Schwefels im gemeinen Schwefelkiese von 52,15 bis zu 54,34 und das des Eisens von 47,85 bis zu 45,66 in Hundert variirt, und daher bei demselben ein Unterschied von 2,19 im Gehalte an Schwefel Statt findet, so daß, wenn man ein Mittelverhältniß annehmen will, derselbe in Hundert aus 53,64 Schwefel und 46,75 Eisen besteht; und daß folglich der Unterschied in Rücksicht des Verhältnisses der Zusammensetzung des Magnetkies und des gemeinen Schwefelkies sich genau auf 16, 74 oder 16,24 in Hundert beläuft.

4) Daß der Magnetkies sowohl seinen chemischen als auch seinen übrigen Eigenschaften nach auf das vollkommenste mit demjenigen Schwefeleisen übereinkömmt, welches man bisher nur als ein Product der Kunst betrachtete, und daß es sehr wahrscheinlich ist, daß das Verhältniß seiner Bestandtheile, eben so wie dieses Proust bei dem ihm analogen künstlichen Schwefel-

eisen wahrgenommen hat, einem bestimmten Gesetze unterworfen ist, welches unter gewissen Umständen und namentlich bei der Bildung dieser Substanz auf dem nassen Wege unabweichlich zu seyn scheint.

5) Daß bei der Bildung des gemeinen Schwefelkies eine Abweichung von diesem Gesetze Statt findet und daß der Schwefelgehalt in demselben, der darin den vorwaltenden Bestandtheil ausmacht, variirt. Indessen überschreitet dasselbe niemals das Verhältniß von 54,34 in Hundert. Obgleich es wohl möglich seyn kann, daß in andern noch nicht untersuchten Abänderungen des Schwefelkieses auch dieses Verhältniß überschritten wird.

6) Daß das Eisen, es mag natürlich oder künstlich mit 36,50 oder 37 Theilen Schwefel in Hundert verbunden seyn, nicht nur fähig ist, Magnetismus anzunehmen, sondern sogar auch fähig wird, denselben zurück zu halten, und in aller Rücksicht zu einem permanenten Magnet zu werden. Eine Eigenschaft, die dem Eisen sehr wahrscheinlich auch dann in einem beträchtlichen Grade noch zukommt, wenn dasselbe mit 45,50 Theilen Schwefel in Hundert verbunden ist.

7. Daß über dieses Verhältniß von 45,50 oder 46 Schwefel in Hundert hinaus alle Empfänglichkeit des Eisens für Magnetismus vernichtet zu seyn scheint, und daß, obgleich das genaue Verhältniß, bei dem dieser Einfluß wirklich Statt hat, durch Versuche noch nicht ausgemittelt worden, dasselbe doch zwischen das Verhältniß von 45,50 und das von 52,15 fallen muß; es sey denn daß die Constitution des Schwefels oder des Eisens im gemeinen Schwefelkiese eine unbekannte Veränderung erlitten habe.

8) Daß der Phosphor gleich dem Kohlenstoffe und dem Schwefel, wenn er mit Eisen zusammen geschmolzen wird, diesem die Fähigkeit mittheilt zum permanenten Magnet zu werden, und daß das gephosphorte Eisen, in Vergleich mit dem geschwefelten, einen höhern Grad von Magnetismus annimt.

9) Und zuletzt, daß Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor, die überhaupt in ihrer Verbindung mit dem Eisen eine große Uebereinstimmung, in Absicht ihres chemischen Verhaltens, offenbaren, sich auch darin ähneln, daß sie, in einem gewissen Verhältnisse mit diesem Metalle vereinigt, demselben nicht nur gestatten, Magnetismus anzunehmen, sondern ihm auch die Kraft ertheilen, den Magnetismus an sich zu halten, und daß folglich nächst dem gekohlten Eisen oder dem Stahl auch manche Arten des geschwefelten und gephosphorten Eisens als Substanzen anzusehen sind, die sich durch die Empfänglichkeit für einen hohen Grad von Magnetismus auszeichnen.

Nachdem ich zur bessern Uebersicht die Hauptfacta dieser Abhandlung in dieser gedrängten Kürze noch einmal zusammen gefaßt habe, werde ich jetzt noch einige allgemeine Bemerkungen hinzu fügen.

Es ist in der That etwas auffallend, daß eine Substanz, wie der Magnetkies, die, obgleich nicht gemein, von den Mineralogen schon lange gekannt ist, nicht schon längst einer chemischen Untersuchung unterworfen worden ist, zumahl da mehrere mineralogische Schriftsteller der Analyse desselben als eines wahren Bedürfnisses erwähnt haben. Das Resultat der von mir damit angestellten Zer-

legung zeigt hinlänglich, wie interessant die nähere Untersuchung dieses Minerals gewesen ist; denn durch sie haben wir nun erfahren, daß diejenige Verbindung des Schwefels mit dem Eisen, welche man bisher bloß für ein künstliches Product hielt, auch natürlich gefunden wird, und daß deren Bestandtheile gleichfalls in Absicht ihres Verhältnisses auf das genaueste mit diesem von Proust untersuchten künstlichen Schwefeleisen übereinkommen.

Bis jetzt habe ich zwischen diesem geschwefelten Eisen oder dem Magnetkiese und dem gemeinen Schwefelkiese keinen regelmäßigen oder unmittelbaren Uebergang wahrnehmen können. Das geringste Verhältniß des Schwefels im gemeinen Schwefelkiese beläuft sich, wie meine Versuche gezeigt haben, auf 52,15 in Hundert desselben, und das größte auf 54,34. Es findet demnach zwischen dem Magnetkiese und dem gemeinen Schwefelkiese, in Rücksicht des Verhältnisses ihrer Bestandtheile, eine so große Verschiedenheit Statt, als dieses der Fall ist in Absicht ihrer physischen und chemischen Eigenschaften. Der Unterschied den ich in Betreff des Schwefelgehalts beim gemeinen Schwefelkiese von verschiedener Form, Glanz und Härte habe auffinden können, ist nur 2,19 in Hundert.

Proust ist der Meinung, daß der gemeine Schwefelkies sich von dem geschwefelten Eisen, welches aus 60 Theilen Schwefel und 100 Theilen Eisen zusammengesetzt ist (= 37,50 Procent Schwefel), sich dadurch unterscheide, daß er um die Hälfte mehr Schwefel enthalte, oder aus 90 Theilen Schwefel und 100 Theilen Eisen bestehe (= 47,36 Procent Schwefel): eine Meinung, die er aus den Resultaten gefolgert zu haben scheint, die

er durch synthetische Versuche auf dem trocknen Wege erhalten hat. Indessen wenn man bedenkt, wie schwierig es ist, bei hohen Graden von Temperatur das Feuer in seiner Gewalt zu haben, und wie unendlich selbst geringe Temperaturunterschiede die respectiven Affinitäten zweier Stoffe modificiren können, so scheint es mir unmöglich daß man mit vollkommener Zuversicht sich auf synthetische Versuche auf dem trocknen Wege verlassen könne, wofern man dieselben nicht zugleich durch analytische Versuche zu ergänzen und zu bewähren sucht. Nun scheint aber Herr Proust, den beiden schon öfters erwähnten Abhandlungen zu Folge, in Rücksicht der Analyse nichts mehr gethan, als den cubischen und dodecaedrischen Schwefelkies von Soria der Destillation unterworfen zu haben, wobei er 20 Procent Schwefel erhielt. Hieraus, und da er ferner fand, daß der Rückstand alle Eigenschaften des in den chemischen Laboratorien gemeiniglich bereiteten Schwefeleisens hatte, schloß er, daß der vom Schwefelkiese bei der Destillation erhaltene Schwefel der Ueberschuß von dem sey, der zur Bildung dieses künstlichen Schwefeleisens erfordert werde und dessen Quantum er durch synthetische Versuche, wie schon erwähnt, auf 37,50 in Hundert bestimmt hatte. Diese Meinung schien ihm auch zuletzt noch dadurch eine Bestättigung zu erhalten, daß 318 Gran des künstlichen Schwefeleisens, die er mit 200 Gran Eisen verfertigt hatte, bei einer mäßigen Hitze aufs Neue mit Schwefel behandelt, 378 Gran einer Substanz lieferten, die, bis auf die Dichtigkeit, dem gemeinen Schwefelkiese völlig gleich kam. [15])

15) Journ. de Phys. T. LIV. p. 92. S. die angeführte Uebers.

Es ist daher sehr zu bedauren, daß Proust keine vollständige Analyse des Schwefelkieses von Soria und des Rückstandes desselben nach der Destillation unternommen hat. Er würde sicher, wenn anders diese Schwefelkiese nicht von denen, die ich untersucht habe, sehr verschieden sind, das Verhältniß des Schwefels größer gefunden haben, als er dasselbe für den natürlichen Schwefelkies im Allgemeinen festgesetzt hat. Wenigstens ist sehr viel Grund vorhanden, dieses anzunehmen, wenn man erwägt, daß der meiste oder vielmehr aller Schwefelkies auf dem nassen Wege entsteht, wodurch, wie begreiflich, der Schwefel in einem größern Verhältnisse sich mit dem Eisen verbinden kann, als dieses bei höhern Graden von Temperatur möglich ist. Durch die Resultate der von mir unternommenen Analyse ist diese Meinung auch auf das vollkommenste erhärtet worden, denn anstatt das Verhältniß der Bestandtheile des Schwefelkieses 47,36 Schwefel und 52,64 Eisen in Hundert zu finden, gaben mir meine Versuche dasselbe nach einer Mittelzahl zu 53,24 Schwefel und 46,76 Eisen an.

Proust ist ferner der Meinung, daß derjenige Schwefelkies, welcher mit dem kleinsten Antheile Schwefel verbunden ist, am meisten zur Vitriolisation geneigt sey, und daß hingegen der, welcher den größten Antheil Schwefel enthalte, am wenigsten durch Luft und Wärme angegriffen werde. [16]) Diese Meinung des gelehrten Hrn. Professors stimmt indessen keinesweges mit den Beobachtungen überein, die ich zu machen Gelegenheit hatte; denn ich habe

16) Journal de Physique T. LIII. p. 91. Uebers. S. 381.

gefunden, daß der cubische, dodecaedrische, so wie die übrigen regelmäßig geformten Schwefelkiese an der Luft sich oxydiren und zum sogenannten hepatischen Eisenerz werden, aber der Vitriolisirung nicht unterworfen sind; dahingegen der strahlige Schwefelkies, wenigstens wie er in England vorkommt, am meisten die letztere Veränderung erleidet. Da nun nach obiger Analyse der regelmäßig krystallisirte Schwefelkies eine geringere Menge Schwefel hält, als der strahlige, so fühle ich mich bewogen, die entgegengesetzte Meinung anzunehmen. Indessen bin ich geneigt die bei einigen Schwefelkiesen beobachteten Wirkungen der Vitriolisirung, nicht so sehr dem Verhältnisse, sondern vielmehr dem Zustande, worin der Schwefel sich in denselben befindet, zuzuschreiben, denn ich vermuthe, daß bei diesen Schwefelkiesen durch einen kleinen Antheil Oxygen, der bei ihrer anfänglichen Entstehung sich mit einem Theile oder mit der ganzen Masse Schwefel zuvörderst verbunden hat, eine Disposition zur Vitriolisirung erzeugt worden ist, so daß der Schwefel, der sich dem Zustande eines Oxyds nähert, dadurch für die Annahme von mehrerem Oxygen empfänglicher wird. Beim Phosphor, den man zur Verfertigung des feu portatif, so zu sagen, halb verbrennt, haben wir ein Beispiel von ähnlicher Wirkung. Auch scheint mir die bei den halb geröstеten Schwefelerzen beobachtete Geneigtheit zur Vitriolisirung von eben der Ursache vielmehr herzurühren, als von einer Statt gehabten Verminderung des ursprünglichen Verhältnisses des Schwefels oder einer unmittelbaren Umwandlung eines Theils Schwefels in Schwefelsäure. Doch gebe ich diese Meinuug bloß als eine wahrscheinliche Vermuthung, die durch künftige Beobach-

tungen und Versuche erst vollkommene Bestättigung erhalten muß. [17])

Die magnetischen Eigenschaften des geschwefelten Eisens sind ein neues, sehr merkwürdiges, Factum, denn ich habe in keiner der von mir zu Rathe gezogenen Schriften über den Magnetismus, auch nur die entferntesten Nachrichten auffinden können, daß Eisen mit Schwefel verbunden die Fähigkeit erlangt, magnetisch zu werden, und den Magnetismus zurückzuhalten. Vielmehr war man bisher, den beim gemeinen Schwefelkiese gefundenen Eigenschaften zu Folge berechtigt, anzunehmen, daß der Schwefel den Magnetismus des Eisens völlig vernichte, wie auch dieses die Meinung der Mineralogen gewesen zu seyn scheint, denn sie führen unter den physischen Kennzeichen des Schwefelkies den Magnetismus nicht mit auf. Obgleich auf der andern Seite Werner, Wiedenmann, Emmerling und Brochant den Magnetkies zum Schwefelkies rechnen, so haben doch gewiß diese Männer die magnetische Eigenschaft desselben nicht als eine dem Schwefelkies zukommende Eigenthümlichkeit angesehen, sondern dieselbe von beigemengtem Magneteisenstein hergeleitet. Aus diesem Grunde mag wohl auch Hauy den Magnetkies in seinem Traité de Mineralogie nicht mit aufgenommen haben.

Eine große Anzahl von Mineralkörpern, selbst einige von den sogenannten Edelsteinen, zeigen eine schwache Wirkung auf die Magnetnadel und erlangen zu Zeiten auch einen leichten Grad von Polarität. [18]) Auffallend stark

17) Vergl. Lampadius in dies. Journ. Bd. 4. S. 209. G.
18) Cavallo on Magnetism. p. 73.

hat man aber diese merkwürdige Eigenschaft nur bei einer einzigen Art der Eisenerze wahrgenommen, die daher auch vorzugsweise mit dem Nahmen Magnet oder Magneteisenstein bezeichnet worden ist. Man hält dafür, daß derselbe aus metallischem Eisen, mit 10 bis 20 Procent Oxygen verbunden, bestehe.[18])

Meine Untersuchungen über den Magnetkies zeigen nun aber, daß außerdem noch eine andere natürliche Verbindung vorkömmt, die, ihrer chemischen Zusammensetzung nach, zwar vom Magnet sehr verschieden ist, sich aber in Rücksicht ihrer magnetischen Eigenschaften demselben ungemein nähert. Ferner haben meine Versuche gezeigt, daß das Eisen, wenn es künstlich mit Schwefel verbunden wird, Magnetismus anzunehmen fähig ist, und daß es diese Eigenschaft nur erst dann anfängt zu verlieren, wenn der Schwefelgehalt sich über 45 oder 46 in Hundert beläuft. Eben so ergiebt es sich aus den vorstehenden Versuchen über das gephosphorte Eisen, daß das Eisen mit Phosphor verbunden gleichfalls in einem hohen Grade die Fähigkeit erlangt, zum Magnet zu werden. Es ist demnach hierdurch noch eine sehr merkwürdige Uebereinstimmung zwischen dem Phosphor, Schwefel und Kohlenstoffe, in Hinsicht ihrer Einwirkung auf das Eisen, aufgefunden werden. Wird nämlich viel Kohlenstoff mit wenig Eisen verbnnden, so erzeugt sich die unter dem Namen von Reißblei (Plumbago) bekannte Substanz, die spröde ist, sich in Salzsäure nicht auf-

18) Ich werde in einer künftigen Abhandlung eine vergleichende Analyse einiger Abänderungen dieser Substanz mittheilen.

auflöst und alles Magnetismus beraubt ist. Wenig Kohlenstoff hingegen mit demselben Metall, giebt die verschiedenen gekohlenstofften Verbindungen vom schwarzen Gußeisen bis zum geschmeidigen Gußstahl: [19]) Substanzen die mehr oder weniger spröde sind, sich in Salzsäure auflösen und mehr oder weniger fähig sind, magnetisch zu werden. Einige von ihnen liefern die stärksten bis jetzt bekannten Magnete. Auf eine ganz analoge Weise liefert der Schwefel, wenn er in reichlicher Menge mit dem Eisen verbunden wird, den bekannten Schwefelkies, der spröde ist, sich in Salzsäure nicht auflöset und aller magnetischen Eigenschaften beraubt ist. Wird er hingegen in einem geringern Verhältnisse mit dem Eisen vereinigt, so bildet er ein geschwefeltes Eisen, das zwar auch spröde ist, sich aber in Salzsäure auflöset und einen hohen Grad von Empfänglichkeit für Magnetismus besitzt. Eben so macht auch der Phosphor, wenn er mit Eisen verbunden wird, das Eisen spröde, aber auch zugleich in hohem Grade fähig, Magnetismus anzunehmen und denselben zurückzuhalten. Indessen scheint es der Analogie nach, die in Absicht der Verbindungen des Phosphors, Schwefels und Kohlenstoffs mit dem Eisen obwaltet, nicht unwahrscheinlich zu seyn, daß Phosphor, gleich dem Schwefel und Kohlenstoffe, dem Eisen in einer größern Menge zugesetzt, bey demselben alle Empfänglichkeit für Magnetismus vernichte, obgleich er in geringerer Menge mit Eisen verbunden dessen magnetische Eigenschaften erhöht. Uebrigens zweifle ich nicht, daß bei genauen Versuchen man sowohl beim gephosphorten Eisen, als

19) Man vergleiche hierunter Mushet's Versuche. Philosophical Magazine Vol. XIII. p. 142 und 148.

auch beim geschwefelten und gekohlenstofften Eisen, ein bestimmtes Verhältniß auffinden wird, bei dem diese Stoffe, mit einander verbunden, das Maximum ihrer magnetischen Kraft erreichen. Wird man dieses ausgemittelt haben, so ließe sich eine gewiß interessante Vergleichung zwischen der Stärke des Magnetismus beim Stahl, dessen man sich bisher nur ausschließlich zur Verfertigung des künstlichen Magnets bedient hat, mit der des geschwefelten und gephosphorten Eisens anstellen. Man müßte diese Untersuchungen zuerst an einzelnen Massen oder Stäben von gleichem Gewichte vornehmen, und nachgehends auch an armirten aus diesen Substanzen verfertigten Magneten. Die Wirkung solches armirten Magnets könnte man dann wiederum mit der Wirkung anderer armirter Magnete vergleichen, die aus Stäben von allen drei dieser genannten Substanzen, in unterschiedener Zahl und auf verschiedene Weise, zusammengesetzt wären. Zuletzt würde es noch von Wichtigkeit seyn, eine Reihe von chemischen Versuchen über die Zusammensetzungen anzustellen, die sich durch die Vereinigung von verschiedenen Mengen Kohlenstoff, Schwefel und Phosphor mit Eisen bewerkstelligen lassen. Diese vierfachen Verbindungen, die nach den Grundsätzen der neuern Nomenklatur Kohlen-Schwefel-Phosphor- oder Phosphor-Schwefel-Kohlen ꝛc. Eisen (carburo-sulphuro-phosphurets, or phoshuro-sulphuro-carburets of iron.) genannt werden müßten, sind bis jetzt ihren chemischen Eigenschaften nach völlig unbekannt, werden aber gewiß, besonders in Rücksicht ihrer magnetischen Eigenschaften, sehr merkwürdige Resultate liefern. Ueberhaupt scheint sich hiedurch ein weites unerforschtes Feld für sehr wichtige Un-

tersuchungen zu eröfnen, die höchst wahrscheinlich einen bedeutenden Zuwachs zur Geschichte des Magnetismus liefern werden, welche in den letzten Jahren nur sehr wenig Bereicherung erhalten hat, und, in Vergleich der schnellen Fortschritte in so vielen andern Zweigen des menschlichen Wissens, noch in einer fast völligen Dunkelheit vergraben ist.

14.

Aphorismata prolegomena zu einer auf Erfahrung gegründeten Theorie des Saigerns.

Von Dr. J. B. Richter.

1. **Erklärung.** Saigern im Allgemeinen heißt ein Metall S von einem andern K durch ein drittes B trennen, welches letztere mit S eine leichtflüssigere Metallmischung darstellet, als die aus K und S, und die auch leichtflüssiger als K für sich selbst ist.

Anmerk. Die Saigerung schränkt sich bis jetzt nur auf die Ausbringung des Silbers aus dem Kupfer vermittelst des Bleies ein; mithin bedeutet in der Folge S das Silber, K das Kupfer und B das Blei.

2. **Erfahrung.** Wenn man 3 Theile Kupfer mit 10 Theilen Blei zusammenschmilzt, und die erstarrete Mischung einer nach und nach bis zum anhaltenden Rothglühen verstärkten Hitze aussetzt, so trennet sich das Blei

von dem Kupfer; jedoch, wenn nicht zuletzt ein beträchtlicher Theil Kupfer mit Blei in Verbindung abfließen soll so müssen im Durchschnitt 3 Theile Kupfer einen Theil Blei bei sich behalten, d. h. die Kienstöcke aus 3 Theilen Kupfer und 1 Theil Blei bestehen.

Anmerk. Daher werden bei einem guten Saigerbetriebe aus 52 Centnern 40 Pfund Schwarzkupfer, in so fern selbige nicht silberreicher als etwa 1 Mark im Centner sind, 67 bis 69 Centner Kienstöcke erhalten, je nachdem stärker oder schwächer abgesaigert worden ist. [1])

3. Erfahrung. Wenn man aus einer Mischung von Kupfer und Blei letzteres durch Verkalkung abtrennen will, so wird im Durchschnitt eben so viel Kupfer als Blei verkalkt, und die Schlacke bestehet beinahe aus gleichen Theilen Blei und Kupfer.

Anmerk. Daher geben 135 Centner, aus 104 Centnern 80 Pfund Schwarzkupfer entstandener, Kienstöcke, nach dem Abdarren und Gaarmachen nur 74 bis 75 Centner Gaarkupfer, und die Abgänge als Pickschiefer, Darrost, Gaarschlacken und dergl. enthalten zusammen genommen ungefähr 50 Procent Kupfergehalt, wenn man nämlich die unmetallischen Materien von dem Ganzen abziehet.

4. Erfahrnng. Es kann sich ein Metall im regulinischen Zustande, fein zertheilt mit einem kalkförmigen in Mischung setzen, allein die Neigung eines reguli=

1) Der Centner wird hier ein für allemahl zu 110 Pfund oder 220 Mark Cöllnisch, die Mark zu 16 Loth und das Loth zu 18 Grän angenommen.

nischen Metalles, sich mit einem ebenfalls regulinischen in Mischung zu setzen, ist vielfach größer.

5. Erfahrung. Wenn eine Masse von 3 Centnern Kupfer, wovon jeder Centner $12\frac{1}{2}$ Loth Silber enthält, mit 10 Centnern Blei geschmolzen, und das Blei abgesaigert wird (Erfah. 2.), so enthält der Centner Gaarkupfer im Durchschnitt gegen 1 Loth Silberrückhalt.

6. Erfahrung. Das sich in Erfah. 2 und 3 während der Arbeit kalkförmig abgesondert habende Kupfer und Blei hat einen verschiedenen Silbergehalt, der im Durchschnitt gegen $\frac{7}{8}$ Loth im Centner beträgt.

7. Zusatz. Man setze: der Silbergehalt vertheile sich in das Kupfer sowohl als in das Blei, so müßte (nach Erfahr. 2. und 3.) $13 : 37\frac{1}{2} = 4 : \frac{150}{13}$ d. h. in 4 Centnern Kienstöcken $\frac{150}{13} = 11\frac{7}{13}$ Loth Silber seyn, und wenn man aus diesen (nach Erfahr. 3.) nur 2 Centner Gaar-Kupfer erhält, und demnach 2 Centner Metall in den Schlakken stecken, welche (nach Erfahr. 4.) noch nicht 1 Loth Silber im Centner enthalten, so blieben in den 2 Centnern Gaarkupfer wenigstens $11\frac{7}{13} - 2 = 9\frac{7}{13}$ Loth Silber, welches pro Centner Gaarkupfer $4\frac{10}{13}$ Loth Silber betragen würde; allein die Erfahrung giebt nur 1 Loth an, folglich ist diese Annahme unrichtig.

8. Zusatz. Dagegen setze man: der Silbergehalt werde bloß mit dem Blei vereinigt, so ist $10 : 37\frac{1}{2} = 1 : 3\frac{3}{4}$, folglich in 4 Centnern Kienstöcke $3\frac{3}{4}$ Loth Silber; hiervon (Erf. 6.) noch nicht 1 Loth pro Centner Schlackenwerk, mithin $1\frac{3}{4}$ Loth, abgezogen, bleiben 2 Loth Silber in 2 Centnern Gaarkupfer, also in 1 Centner des letztern 1

Loth des erstern; da nun dies mit der Erfahrung (5.) übereinstimmt, so ergiebt sich

9. Zusatz. Daß wenn man das Blei aus der Mischung Erfahr. 2. und 5. auf einmahl, ohne den durch Verkalkung entstehenden Abgang absondern könnte, welches aber (nach Erfahr. 2.) nicht angehet, so würde das zurückbleibende Kupfer kein Silber enthalten: je mehr hingegen Blei mit dem Kupfer verbunden bleibt und erst durch Verkalkung abgesondert wird, desto größer ist (nach Erfahrung 4.) der Silberrückhalt, der sich mit dem Gaarkupfer wieder verbindet.

10. Erfahrung. Die Mischung aus Blei und Silber ist desto strengflüssiger, je mehr Silber mit dem Blei in Mischung ist.

11. Erfahrung. Wenn viel Silber mit dem Blei zusammengeschmolzen ist, und man erhitzt die erhärtete Mischung von neuem, so ist das zuerst laufende Metall nicht viel silberhaltiger als das, was zuletzt schmilzt.

12. Zusatz. Wenn daher viel Silber mit dem Kupfer verbunden ist und ersteres durch Blei ausgesaigert werden soll, so kann der Fall eintreten, daß die letzteren Portionen des sich saigernden silberhaltigen Bleies zu ihrem Flüssigwerden einer so großen Hitze bedürfen, in welcher zugleich ein Theil kupferhaltiges Blei mit abfließet. (Erfahr. 2.)

13. Aufgabe. Es wird die Masse eines silberhaltigen Kupfers $= M$ und das quantitative Verhältniß ihrer Bestandtheile, nähmlich des Silbers zum Kupfer $S:K = S:M - S$, desgleichen die Mengen Blei B^{I} B^{II}, B^{III}, B^{IV} [2]) u. s. w. gegeben, wo B^{I} mit M, B^{II} mit den

2) Die Zeichen I, II, III, IV bedeuten hier keine Potenzen von B.

Kienstöcken aus M, B^{III} mit den Kienstöcken der zweiten Saigerung, B^{IV} mit den Kienstöcken der dritten Saigerung u. s. w. zusammengeschmolzen und wiederum gesaigert wird; auch ist das Gewicht $\frac{K}{n}$ gegeben, welches K nach jeglicher Saigerung von dem silberhaltigen Bleie behält und welches auch durch $\frac{1}{a}$, $\frac{1}{b}$, $\frac{1}{c}$ u. s. w. der jedesmahligen silberhaltigen Bleimasse ausgedruckt werden kann; man setzt übrigens bloß vorläufig voraus, daß kein Kupfer in die silberhaltigen Bleie gehe, (was aber, ob dieß statt finde oder nicht? erst in der Folge ausgemittelt werden kann,) auch wird die Verkalkung bestens vermieden und daher nicht in Anschlag gebracht: man verlangt den nach jedesmahliger Saigerung rückständigen Silbergehalt zu wissen.

Auflösung. Nach den angenommenen Prämissen ist die Masse:

	Der Frischstücke.	Der Kienstöcke.	Des Werk- und silberhaltigen Bleies.
Nach dem ersten Frischen u. Saigern	$M + B^{I} = K + S + B^{I}$	$K + \frac{(S + B^{I})}{a}$	$\frac{(S + B^{I})(a - 1)}{a}$
Nach dem — zweiten	$K + \frac{(S + B^{I} + B^{II} a)}{a}$	$K + \frac{(S + B^{I} + B^{II} a)}{ab}$	$\frac{(S B^{I} + B^{II} a)(h - 1)}{ab}$
— dritten	$K + \frac{(S + B^{I} + B^{II} a + B^{III} ab)}{ab}$	$K + \frac{(S + B^{I} + B^{II} a + B^{III} ab)}{abc}$	$\frac{(S B^{I} + B^{II} a + B^{III} ab) - (c\ 1)}{abc}$
— vierten	$K + \frac{(S + B^{I} + B^{II} a + B^{III} ab + B^{IV} abc)}{abc}$	$K + \frac{(S + B^{I} + B^{II} a + B^{III} ab + B^{IV} abc)}{abcd}$	$\frac{(S + B^{I} + B^{II} a + B^{III} ab + B^{IV} abc)(d-1)}{abcd}$
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

14. Exempel. Man setze Anfangs $M : B^{I} = 3 : 10$ so wird $B^{I} = \frac{10\,M}{3} = \frac{10(K+S)}{3}$ ferner (nach Erfahr. 2.) $\frac{K}{n} = \frac{K}{3}$ folglich $a = \frac{3\,(S+B^{I})}{K}$ seyn. Da nun bei dem ersten Saigern bei weitem der größte Silbergehalt schon abgesondert wird, so setze man in den nachfolgenden $K : B^{II} = K : B^{III} = K : B^{IV}$ u. s. w. $= 3 : 10$ wodurch $B^{II} = B^{III} = B^{IV}$ u. s. w. $= 3\,K$ wird und zugleich $b = c = d$ u. s. w. $\frac{(3\,B^{II}+K)}{K}$.

I. Es sey $M = 3$ Loth und vierlöthig Silber, so ist $K = \frac{9}{4}$ und $S = \frac{3}{4}$, $B^{I} = 10$ $B^{II} = B^{III}$ u. s. w. $= \frac{27}{4}$, $a = \frac{40}{3} = 13{,}333$ und $b = c = d$ u. s w. $= 10$ und es beträgt der Silbergehalt

nach der ersten Saigerung $\frac{S}{a} = \frac{3.3}{4.40} = \frac{9}{160}$ Loth, dies beträgt auf die Mark bruto $5\frac{2}{5}$ Grän und auf den Centner bruto 4 Mark 2 Loth;

nach der zweiten Saigerung $\frac{S}{ab} = \frac{3.3}{4.40.10} = \frac{9}{1600}$ L. dies beträgt auf die Mark bruto $\frac{27}{50}$ Grän und auf den Centner bruto 6 Loth $10\frac{4}{5}$ Grän;

nach der dritten Saigerung $\frac{S}{ab} = \frac{3.3}{4.40.10.10} = \frac{9}{16000}$ Loth, dies beträgt auf die Mark bruto $\frac{27}{500}$ Grain und auf den Centner bruto $11\frac{22}{25}$ Grän;

folglich wäre die vierte Saigerung unnöthig.

An Blei wäre nothwendig $B^{I} + B^{II} + B^{III} = 10 + \frac{27}{4} + \frac{27}{4} = 23\frac{1}{2}$ Loth.

II. Es sey $M = 3$ Loth, und solches sechslöthig Sil-

der, so ist $K = \frac{3\ 15}{2\ 8}$ $S = \frac{9}{8}$ $B^{I} = 10$ $B^{II} = B^{III}$ u. s. w $= \frac{95}{8}$, $a = 17{,}8$ und $b = c = d = 10$

und es beträgt der Silberrückhalt

nach der ersten Saigerung $\frac{S}{a} = \frac{9}{8.17{,}8} = \frac{45}{712}$ Loth, dies beträgt auf die Mark bruto $6\frac{6}{89}$ Grän und auf den Centner bruto 4 Mark $10\frac{14}{89}$ Loth

nach der zweiten Saigerung $\frac{S}{ab} = \frac{9}{8.17{,}8.10} = \frac{45}{7120}$ L. dies beträgt auf die Mark bruto $\frac{54}{89}$ Grän und auf den Centner bruto $7\frac{37}{89}$ Loth

nach der dritten Saigerung $\frac{S}{abc} = \frac{9}{8.17{,}8.10.10} = \frac{45}{71200}$ Loth, dies beträgt auf die Mark bruto $\frac{27}{445}$ und auf den Centner bruto 13 Grän.

folglich wäre die vierte Saigerung abermahls unnöthig.

An Blei wäre erforderlich $B^{I} + B^{II} + B^{III} = 10 + \frac{45}{8} + \frac{45}{8} = 21\frac{1}{4}$ Loth.

III. Es sei $M = 3$ Loth und solches achtlöthig Silber, so ist $K = S = \frac{3}{2}$, $B^{I} = 10$, B^{II} u. s. w. $= \frac{9}{2}$, $a = 23$ und $b = c$ u. s. w. $= 10$

so beträgt der Silberrückhalt

nach der ersten Saigerung $\frac{S}{a} = \frac{3}{2.23} = \frac{3}{46}$ Loth, dies beträgt auf die Mark bruto $6\frac{6}{23}$ Grän und auf den Centner 4 Mark bruto $12\frac{12}{23}$ Loth;

nach der zweiten Saigerung $\frac{S}{ab} = \frac{3}{2.23.10} = \frac{3}{460}$ L.

dies beträgt auf die Mark bruto $\frac{72}{115}$ Grän und auf den Centner bruto $7\frac{15}{23}$ Loth;

nach der dritten Saigerung $\frac{S}{abc} = \frac{3}{2.23.10.10} = \frac{3}{4600}$ L.

dies beträgt auf die Mark bruto $\frac{36}{575}$ und auf den Centner bruto 14 Grän,

mithin wäre die vierte Saigerung hier abermahls überflüssig.

An Blei wäre erforderlich $B^{I} + B^{II} + B^{III} = 10 + \frac{9}{2} + \frac{9}{2} = 19$ Loth.

IV. Es sey $M = 3$ Centner, und jeder Centner enthalte 220 Loth Silber, oder das Pfund Kupfer 2 Loth Silber, man setze, weil S gegen K so wie gegen B^{I} klein ist, in der Gleichung $a = 3\,\frac{(S + B^{I})}{K}$, $S = 0$, so wird $a = b = c = 10$ und $B^{I} = B^{II} = B^{III} = 10$,

und es beträgt der Silberrückhalt im Centner Kienstöcke,

nach der ersten Saigerung $\frac{S}{a} = \frac{220}{3.10} = 7\frac{1}{3}$ Loth,

nach der zweit. Saigerung $\frac{S}{ab} = \frac{110}{3.10.10} = \frac{11}{15}$ Loth.

Bei einlöthigen Silbern oder 220 Loth Silber im Centner haltigen Kupfern, so wie also auch bei noch geringern Sorten, wäre eine doppelte Saigerung hinreichend.

15) Versuch zu Exempel ad II. gehörig.

I. $5\frac{15}{16}$ Loth alte $\frac{1}{12}$ Stücke wurden mit 20 Loth Blei verfrischet, und bei einem Bleiverlust von $\frac{4}{16}$ Loth ein Saigerstück von $25\frac{11}{16}$ Loth erhalten; dies lieferte nach dem Absaigern

an Kienstock $5\frac{17}{32}$ Loth, an Werkblei $19\frac{5}{8}$ Loth; ein Bleiverlust von $\frac{17}{32}$ Loth mit Inbegriff des vorigen.

Die zuletzt fließenden Portionen Werkblei erstarreten weit leichter als die erstern, weshalb zuletzt die Hitze mehr als sonst verstärkt werden mußte, um die Kienstöcke so rein als möglich abzusaigern.

II. Die $5\frac{17}{32}$ Loth Kienstock wurden auf's neue mit $13\frac{1}{2}$ Loth Blei verfrischt und, bei einem Bleiverlust von $\frac{17}{32}$ Loth, ein Saigerstück von $18\frac{1}{2}$ Loth erhalten; dies lieferte nach dem Absaigern

an Kienstock $3\frac{3}{4}$ Loth, an Werkblei $13\frac{5}{8}$ Loth; ein Bleiverlust von $1\frac{21}{32}$ Loth mit Inbegriff des vorigen.

Der größere Bleiverlust hatte seinen Grund in einer, durch allzustarke Hitze während des Schmelzens der Frischstücke und des Werkbleies bewirkten, Bleiglätte, welche sich in die Tiegel zog.

III. Die $3\frac{3}{4}$ Loth Kienstock wurden mit $12\frac{1}{2}$ Loth Blei aufs neue verfrischt und bei einem Bleiverlust von $\frac{3}{8}$ Loth ein Saigerstück von $15\frac{7}{8}$ Loth erhalten, dies lieferte nach dem Absaigern

an Kienstock $3\frac{3}{4}$ Loth, an Werkblei $11\frac{1}{2}$ Loth; ein Bleiverlust von $\frac{11}{16}$ Loth mit Inbegriff des vorigen.

Die $3\frac{3}{4}$ Loth Kienstock wurden auf die Uebergaare getrieben und gaben $1\frac{1}{2}$ Loth Gaarkupfer von sehr vorzüglichem Korn, welches mit verkalktem Kupfer bedeckt war.

IV. Die Hälfte dieses Gaarkupfers d. h. $\frac{3}{4}$ Loth wurden, weil kleine Quantitäten leicht verkalken, mit 4 Loth Blei aufs neue verfrischt, und mit einem Bleiverlust von $\frac{1}{16}$ Loth, ein Saigerstück von $4\frac{11}{16}$ erhalten, dies gab nach dem Absaigern

an Kienstock 1 Loth, an Werkblei $2\frac{25}{32}$ Loth; ein Bleiverlust von $\frac{29}{32}$ Loth mit Inbegriff des vorigen.

Dieser verhältnißmäßig größere Bleiverlust kommt daher, weil im Kleinen die Verkalkung geschwinder wie bei großen Quantitäten erfolgt.

Das Werkblei enthielt, nach Abzug von $\frac{1}{8}$ Loth Silber als dem Gehalt des gebrauchten Bleies,

	Silber		Werkblei		Silber.
No. I. im Ctn. zu 110 Pf. gerechnet —	10 Pf. $21\frac{7}{8}$ L.	dies betr. auf	$19\frac{5}{8}$ L.		$34\frac{31}{100}$ Gr.
No. II. — —	2 = $23\frac{3}{8}$ L.	—	$13\frac{5}{8}$ =	—	$6\frac{9}{100}$ =
No. III. — — —	$10\frac{3}{8}$ =	—	$11\frac{1}{2}$ =	—	$\frac{61}{100}$ =
No. IV. — — —	$2\frac{7}{8}$ =	—	$2\frac{25}{32}$ =	—	$\frac{6}{100}$ =
		Summa	$46\frac{17}{32}$ L.		2 L. $5\frac{7}{100}$ Gr.

Der Silberrückhalt ist nach dieser viermaligen Saigerung beinahe $\frac{144}{10000}$ Grän welches auf die Mark bruto $\frac{334}{10000}$ Grän und auf den Centner bruto beinahe $8\frac{1}{2}$ Gr. mithin noch nicht $\frac{1}{2}$ Loth beträgt, im Centner fabricirtes Gaarkupfer würden hingegen bleiben $13\frac{1}{2}$ Grän oder $\frac{3}{4}$ Loth, d. i. noch weniger als gewöhnlich.

16) Vergleichung des Versuches mit obigen Erfahrungssätzen

a) Der Silbergehalt der verfrischeten Münze, welche als sechslöthig Silber angenommen werden kann, beträgt 2 Loth 5 Grän, (der leichtern Rechnung wegen lasse ich den unbedeutenden Bruch hinweg,) 20 Loth Blei waren mit diesem Silber in dem ersten Frischstücke verbunden, es sollten also seyn 41 Grän Silber : 20 Loth Blei = $34\frac{31}{100}$ Silber : $16\frac{3}{4}$ Blei; addirt man zu diesen $16\frac{3}{4}$ Loth die $34\frac{31}{100}$ Grän Silber so ist die Summe gegen $18\frac{1}{8}$ Loth; es sind aber $19\frac{5}{8}$ Loth Werkblei erhalten worden, mithin ist 1 Loth Kupfer in dasselbe gegangen, (nach Erfah. 2. und Zus. 12).

β. Da nun in $5\frac{15}{16}$ Loth sechslöthigem Silber $3\frac{3}{4}$ Loth Kupfer sind, so können auch in dem ersten Kienstock (15, I.) nur $2\frac{3}{4}$ Loth Kupfer seyn, mithin sind in selbigem, da er $5\frac{17}{32}$ Loth wiegt, $1\frac{24}{32}$ Loth Blei und $\frac{11}{32}$ Loth Silber; folglich mehr als gewöhnlich, wegen des großen Silbergehaltes (Erfah. 2. vergl. mit Zus. 12.)

γ. Dahingegen stimmt (15, II. III. und IV.) sehr genau mit den gewöhnlichen Saigerungssätzen, weil hier der Silbergehalt nicht mehr groß genug ist, um Aberration zu bewirken. Die Kienstöcke (15, II. III. und IV.) wogen beide $3\frac{3}{4}$ Loth, hiervon $2\frac{3}{4}$ Loth Kupfer abgezogen, bleibt 1 Loth Blei übrig, welches beinahe $\frac{1}{3}$ von $2\frac{3}{4}$ ist (wie Erfah. 2. gezeigt worden). Da nun ferner das Blei eben so viel Kupfer verschlackt (Erfah. 3.), so mußte das erhaltene Gaarkupfer eigentlich $1\frac{3}{4}$ Loth wiegen, es wog aber nur $1\frac{1}{2}$ Loth, weil es die Uebergaare erhalten hatte. Der Kienstock (15. IV.), der von $\frac{3}{4}$ Loth Gaarkupfer erhalten worden, wog 1 Loth, mithin ist hier gerade $\frac{1}{3}$ Zuwachs an Blei.

δ. Wenn man $34\frac{31}{100}$ oder gegen $34\frac{1}{3}$ Grän Silber des Werkbleies No. I. von dem ganzen Silbergehalt 2 Loth 5 Grän oder 41 Grän abziehet, so bleiben $6\frac{2}{3}$ Grän als Silbergehalt des Kienstockes No. I. übrig; da nun in diesem $2\frac{3}{4}$ Loth Kupfer sind, so hat das darin befindliche kupferhaltige Silber in der Mark nicht mehr als 1 Loth $16\frac{1}{3}$ Grän, oder es ist beinahe zweilöthig.

ε. Da ferner von II. an die Silberrückhalte mit den Formeln der Aufgabe 13 (und daselbst 14. Exempel II.) übereinstimmen, wenn man die dortigen Brüche in Decimalbrüche verwandelt, so ergiebt sich, daß sich die Resultate der Aufgabe nur auf zweilöthiges Silber er-

strecken können, welches nur einer dreimaligen Saigerung bedarf.

ζ) Wenn daher das legirte Silber reicher als zweilöthig ist, so bedarf man jederzeit einer Saigerung mehr als das Resultat der Aufgabe 13. und Exempel 14. angiebt, da nun das Resultat dieser Aufgabe für achtlöthiges Silber nur drei Saigerungen angiebt, so folgt, daß man von achtlöthigem Silber abwärts bis auf zweilöthige (exclusive) vier Saigerungen bedürfe, um keinen bedeutenden Silbergehalt zurückzulassen.

17. Aufgabe.

Wie viel Blei ist zum Saigern von 3 Theilen des 8, 7, 6, u. s. w. abwärts löthigen Silbers erforderlich, um keinen bedeutenden Silbergehalt zurückzulassen?

Aufl. Bei achtlöthigen Silbern bis zu zweilöthigen bedarf man vier Saigerungen (Vergl. 16. ζ), bei zweilöthigen nur drei Saigerungen (17. ε), bei einlöthigen aber u. s. w. nur zwei Saigerungen (14. IV.). Da B^I, B^{II} u. s. w. (Exemp. 14.) bei acht-, sechs- und vierlöthigen Silbern schon bestimmt ist, so haben wir solche nur für sieben-, fünf-, drei- und zweilöthige Silber zu entwickeln. In Exempel 14. wäre:

für siebenl. Silb. $K = \frac{27}{16}$ folgl. $B^{II} = B^{III} = B^{IV} = 3K = \frac{81}{16}$

— fünfl. — $K = \frac{33}{16}$ — $B^{II} = B^{III} = B^{IV} = 3K = \frac{99}{16}$

— dreil. — $K = \frac{39}{16}$ — $B^{II} = B^{III} = B^{IV} = 3K = \frac{117}{16}$

— zweil. — $K = \frac{42}{16}$ — $B^{II} = B^{III} = B^{IV} = 3K = \frac{126}{16}$

Uebrigens ist überall $B^I = 10$.

Es ist demnach auf eine Menge von 3 Loth des Gemisches zur Saigerung an Blei erforderlich:

bei achtlöthigem Silber

(Exempel 14. I.) $B^{I} + 3\,B^{II} = 10 + \frac{3.9}{2} = 23\frac{8}{16}$

— siebenl. Silber — $B^{I} + 3\,B^{II} = 10 + \frac{3.81}{16} = 25\frac{3}{16}$

— sechsl. — — $B^{I} + 3\,B^{II} = 10 + \frac{3.45}{8} = 26\frac{14}{16}$

— fünfl. — — $B^{I} + 3\,B^{II} - 10 + \frac{3.99}{16} = 28\frac{9}{16}$

— vierl. — — — $B^{I} + 3\,B^{II} = 10 + \frac{3.27}{4} = 30\frac{4}{16}$

— dreil. — — — $B^{I} + 3\,B^{II} = 10 + \frac{3.117}{16} = 31\frac{15}{16}$

— zweil. — (16, e.) $B^{I} + 2\,B^{II} = 10 + \frac{2.126}{16} = 25\frac{12}{16}$

— einlöthigem und noch

geringerm (14. IV.) $B^{I} + 1\,B^{II} = 10 + 10 = 20.$

18. Vergleichung des Bleiaufwandes zwischen dem Abtreiben nach vorheriger Saigerung, und dem gewöhnlichen Abtreiben.

Auf einen Th. silberhaltigen Kupfers sind zur Silberabscheidung erforderlich Theile Blei.			Unterschied oder weniger Blei bei vorhergehender Saigerung.
	Beim Saigern und Abtreiben.	Bei dem blosen Abtreiben.	
bei achtl. Silber	8 Th. Blei	16 Th. Blei	8 —
— siebenl. —	$8\frac{1}{2}$ —	$17\frac{1}{2}$ —	9 —
— sechsl. —	9 —	19 —	10 —
— fünfl. —	$9\frac{1}{2}$ —	$20\frac{1}{2}$ —	$11\frac{1}{2}$ —
— vierl. —	$10\frac{1}{12}$ —	22 —	$11\frac{11}{12}$ —
— dreil. —	$10\frac{2}{3}$ —	$23\frac{1}{2}$ —	$12\frac{5}{6}$ —
— zweil. —	$8\frac{7}{12}$ —	25 —	$16\frac{5}{12}$ —
— einl. u. noch geringerm Silb.	$6\frac{2}{3}$ —	$26\frac{1}{2}$ bis 28	$19\frac{5}{6}$ b. $21\frac{1}{3}$

II. Notizen.

7. Ueber die Mineralogie der Insel Ceylan.

(Aus einem Schreib. des Hrn. Jonville, Mineralogen auf Ceylan, dat. Colombo 5. Jul. 1805. an Hrn. Dr. De Carro in Wien. [1])

Ich habe als die, wie ich glaube, einzige Person, die sich mit Mineralogie auf Ceylan beschäftigt hat, noch nicht die Edelsteine in ihrem Muttergestein entdecken können; alle, die ich bisher sahe, waren in Strömen gefunden. Andere als solche giebt es nicht im Handel. Sehr selten trifft man davon gut erhaltene bestimmte Krystallisationen an. Indessen habe ich doch das Corundum als langezogene Pyramide und den Rubin-Spinell in sehr kleinen Octaëdern gehabt. Der Turmalin und der schwarze Schörl finden sich auch sehr gut erhalten. Aber nie hat man diese Steine in der Substanz gesehen, in der sie sich bildeten.

Es ist leicht einzusehen, warum die Europäer nicht in das Innere des, dem Könige von Candy gehörigen, Landes gehen können, wo die hohen Gebirge sind, in welchen die Ströme entspringen, so uns die Edelsteine zuführen. Wenn aber auch den Europäern der freie Zugang in die gebirgigen Gegenden des Königreichs Candy verstattet wäre, so würde man bei den Nachsuchungen große Schwierigkeiten finden. Diese Schwierigkeiten entspringen vorzüglich aus der ausnehmenden Stärke der Vegetation, die auf der ganzen Insel herrschet. Die Gebirge sind stets mit dickem undurchdringlichem Gehölz bewachsen; man sieht weder ihre Gipfel, noch Abschüsse, noch Spalten, noch irgend etwas, das den Mineralogen bei seinen Untersuchungen leiten könnte. Ich sehe es indessen nicht als unmöglich an, irgend einen nackten Abschuß zu finden, und solche nackte Abschüsse könnten uns vielleicht, bei genauer Untersuchung, Edelsteine in ihrem Geburtslager antreffen lassen. Indessen weiß ich, daß die Candier nie solche Glücks-

1) Von Hrn. Dr. Schultes, Prof. am Kaiserl. Königl. Theresianum in Wien, gütig mitgetheilt. Diese Notiz enthält die Antworten auf Fragen des Hrn. Dr. Schultes, die der thätige, für Alles, was Beförderung der Wissenschaften betrifft, sich warm interessirende Hr. Dr. De Carro, der auch die Vaccine auf jene glückliche Insel verpflanzte, an Hrn. Jonville gelangen ließ. G.

fälle gehabt haben, wodurch sie ohne Zweifel veranlaßt worden seyn würden, Gruben auf Edelsteine anzulegen, wie sie Eisengruben bearbeiten, und wie sie mit großen Kosten in den Betten der Flüsse, nach verlaufener Regenzeit, graben.

Zur Antwort auf den letzten Punkt in dem Briefe des Herrn Dr. De Carro, bemerke ich, daß ich auf Ceylan nie ursprünglichen Granit, noch irgend einen Porphyr gefunden habe, obwol ich bis zur Stadt Candy, fast in der Mitte der Insel, vorgedrungen bin. Die anscheinende (die welche sichtbar ist) Basis der Gebirge ist der Gneis, theils in dünnen, theils in mehreren Fuß dicken Schichten. Der Gneis ist seinen Gemengtheilen nach sehr verschieden: bald enthält er viel Glimmer in Blättern von 2 — 3 Zoll Durchmesser, bald gar keinen. Der Feldspath findet sich darin öfters sehr reichlich, aber nie von bestimmter Krystallisation. Der weiße und der Milch-Quarz sind sehr gemein und bisweilen in 2 — 3 Fuß großen Massen. Der Bergkrystall findet sich zu Candy in sehr großen und reinen Stücken. Ich selbst habe ihn nie in diesem Zustande angetroffen.

Die Gebirgsart, die auf dem Gneis, am Meeresufer und oft mehrere Meilen in das Land hinein, gelagert ist, ist ein thoniges Fossil, welches zerreiblich ist und großen Theils vom Wasser erweicht wird, bisweilen mit Säuren Zeichen von Aufbrausen giebt und und mit vielem rothen und schwarzen Eisenoxyd gemengt ist. Dieser Stein heißt Kaboc und wird zum Bauen angewandt.

Dies ist Alles, was ich auf die über die Mineralogie von Ceylan mir vorgelegten Fragen antworten kann. Ich bedaure es gewiß recht sehr, daß ich die Wißbegierde der Gelehrten nicht besser zu befriedigen im Stande bin, als ich meine eigene, während eines siebenjährigen Aufenthalts auf dieser Insel, habe befriedigen können.

Ich wage es, schließlich, eine Meinung zu äußern, die mir nicht unwahrscheinlich zu seyn scheint: daß nämlich die Edelsteine sich in den Thonadern der secundären Gebirgsarten bilden. Wären sie in letzteren selbst befindlich, sollte man sie dann nicht wahrscheinlich in den Flüssen mit steinigen Fragmenten von irgend einer Art verwachsen finden? Dies ist mir aber nie vorgekommen, obgleich ich oft bei den Nachgrabungen in den Flußbetten gegenwärtig gewesen bin.

1. Chemischer Anzeiger.

Neue chemische Probier-Cabinette für Freunde der Chemie, Naturforscher, Aerzte, Mineralogen, Metallurgen und Technologen.

Schon vor mehrern Jahren kündigte ich unter dem Namen Probier-Cabinette kleine Sammlungen chemisch reiner Reagentien an, die oft eben so schwer zu erhalten, als sie dem Arzte, dem Mineralogen rc. unentbehrlich sind. Man hat diese Sammlungen mit Beifall aufgenommen und ich habe eine große Anzahl derselben sowohl nach dem Auslande, als auch in Deutschland versenden müssen. Ueberhäufte andere Geschäfte verhinderten mich aber seit einigen Jahren, mich ferner mit der Verfertigung dieser Cabinette zu beschäftigen, und ich habe daher viele Bestellungen zurückweisen müssen. Da indessen von neuem wieder mehrere Aufträge eingelaufen sind, und ich jetzt bereits wieder ansehnliche Quantitäten reiner Reagentien vorräthig habe, so bin ich gesonnen, aufs neue eine Anzahl dieser Cabinette zu verfertigen, die im Julius oder August abgeliefert werden können. Ich biete den Liebhabern diese Cabinette auf Pränumeration das Exemplar zu 4 vollwichtigen Friedrichsd'or an, die ich portofrey einzusenden bitte, und setze den Termin bis Ende Junius. Sollten außer den bestellten Sammlungen noch einige Exemplare übrig bleiben, so ist der Preis für solche nachher $4\frac{1}{2}$ Fried.d'or. Jedes Cabinet besteht in einem saubern hölzernen Kasten, in welchem die Reagentien in 42 weißen böhmischen Krystallgläsern mit eingeschliffenen Stöpseln enthalten sind. Den jetzigen Bedürfnissen der Chemie gemäß liefere ich folgende Reagentien, in möglichster chemischer Reinheit: 1) Kalkwasser; 2) Barytwasser; 3) Aetzkali; 4) ätzendes Ammonium; 5) kohlenstoffsaures Natrum; 6) kohlenstoffsaures Ammonium; 7) Talkerde; 8) conzentrirte Schwefelsäure; 9) Salpetersäure; 10) Salzsäure; 11) conzentrirte Essig-

säure; 12) Weinsteinsäure; 13) arsenichte Säure; 14) salzsauren Baryt; 15) salzsauren Kalk; 16) blausaures Kali; 17) sauerkleesaures Kali; 18) essigsauren Kalk; 19) essigsauren Baryt; 20) bernsteinsaures Natrum; 21) boraxsaures Natrum ohne Krystallwasser; 22) phosphorsaures Ammonium; 23) schwefelsaures Kupfer; 24) ätzendes salzsaures Quecksilber; 25) salpetersaures Quecksilber; 26) salpetersaures Blei; 27) salpetersaures Silber; 28) schwefelsaures Silber; 29) grünes schwefelsaures Eisen; 30) rothes salzsaures Eisen; 31) salzsaures Zinn; 32) schwefelsaure Talkerde; 33) Kupferammonium; 34) Hydrothion-Schwefelammonium; 35) Schwefelkali; 36) Schwefeleisen; 37) absoluter Alkohol; 38) Aether; 39) Galläpfeltinktur; 40) Schwefelkalk; 41) mineral. Chamaeleon; 42) Baumölseife in Alkohol gelöst. Außerdem befindet sich in dem Kästchen noch eine kleine Schieblade, worin folgende Sachen enthalten sind: 43) Lacmuspapier; 44) mit Gurkumätinktur gefärbtes Papier; 45) mit Fernambuktinktur gefärbtes Papier; 46) ein Säckchen mit Lacmus zur jedesmahligen frischen Bereitung der Lacmustinktur; 47) ein kleines Zuckerglas; 48) ein gläserner Trichter; 49) eine gläserne Reibschale mit Pistill; 50) ein gläserner Spatel; 51) eine kleine Flasche zur Entwickelung der gasförmigen Hydrothionsäure; 52) eine gebogene Glasröhre; 53) ein kleines Löthrohr.

Die Quantität der Reagentien richtet sich nach ihrem Gebrauche und beträgt bei den Säuren einige Unzen. Das Ganze wird übrigens so gut verpackt, und noch in einen besondern hölzernen Kasten emballirt, daß es den weitesten Transport unbeschädiget aushalten kann. Jedes verbrauchte Reagens kann man in den billigsten Preisen wieder von mir erhalten, und so das Cabinet stets von neuen ergänzen.

Schlüßlich bemerke ich noch, daß jedem Exemplare eine gedruckte Anleitung zum Gebrauche der Reagentien beigelegt wird.

Erfurt, den 1ten Febr. 1806.

D. Johann Bartholmä Trommsdorff,
Professor der Chemie und Apotheker.

Neues allgemeines Journal der Chemie

Von

C. F. Bucholz, von Crell, Hermbstädt, Klaproth, J. B. Richter, J. W. Ritter, A. N. Scherer, J. B. Trommsdorff, A. F. Gehlen.

Sechster Band.

Viertes Heft.

Mit einer Kupfertafel.

Berlin, 1805.

Bei Heinrich Frölich.

säure; 12) Weinsteinsäure; 13) arsenichte Säure; 14) salzsauren Baryt; 15) salzsauren Kalk; 16) blausaures Kali; 17) sauerkleesaures Kali; 18) essigsauren Kalk; 19) essigsauren Baryt; 20) bernsteinsaures Natrum; 21) boraxsaures Natrum ohne Krystallwasser; 22) phosphorsaures Ammonium; 23) schwefelsaures Kupfer; 24) ätzendes salzsaures Quecksilber; 25) salpetersaures Quecksilber; 26) salpetersaures Blei; 27) salpetersaures Silber; 28) schwefelsaures Silber; 29) grünes schwefelsaures Eisen; 30) rothes salzsaures Eisen; 31) salzsaures Zinn; 32) schwefelsaure Talkerde; 33) Kupferammonium; 34) Hydrothion-Schwefelammonium; 35) Schwefelkali; 36) Schwefeleisen; 37) absoluter Alkohol; 38) Aether; 39) Galläpfeltinktur; 40) Schwefelkalk; 41) mineral. Chamaeleon; 42) Baumölseife in Alkohol gelöst. Außerdem befindet sich in dem Kästchen noch eine kleine Schieblade, worin folgende Sachen enthalten sind: 43) Lacmuspapier; 44) mit Gurkumätinktur gefärbtes Papier; 45) mit Fernambuktinktur gefärbtes Papier; 46) ein Säckchen mit Lacmus zur jedesmahligen frischen Bereitung der Lacmustinktur; 47) ein kleines Zuckerglas; 48) ein gläserner Trichter; 49) eine gläserne Reibschale mit Pistill; 50) ein gläserner Spatel; 51) eine kleine Flasche zur Entwickelung der gasförmigen Hydrothionsäure; 52) eine gebogene Glasröhre; 53) ein kleines Löthrohr.

Die Quantität der Reagentien richtet sich nach ihrem Gebrauche und beträgt bei den Säuren einige Unzen. Das Ganze wird übrigens so gut verpackt, und noch in einen besondern hölzernen Kasten emballirt, daß es den weitesten Transport unbeschädiget aushalten kann. Jedes verbrauchte Reagens kann man in den billigsten Preisen wieder von mir erhalten, und so das Cabinet stets von neuen ergänzen.

Schlüßlich bemerke ich noch, daß jedem Exemplare eine gedruckte Anleitung zum Gebrauche der Reagentien beigelegt wird.

Erfurt, den 1ten Febr. 1806.

D. Johann Bartholmä Trommsdorff,
Professor der Chemie und Apotheker.

Neues allgemeines Journal der Chemie

Von

C. F. Bucholz, von Crell, Hermbstädt, Klaproth, J. B. Richter, J. W. Ritter, A. N. Scherer, J. B. Trommsdorff, A. F. Gehlen.

Sechster Band.

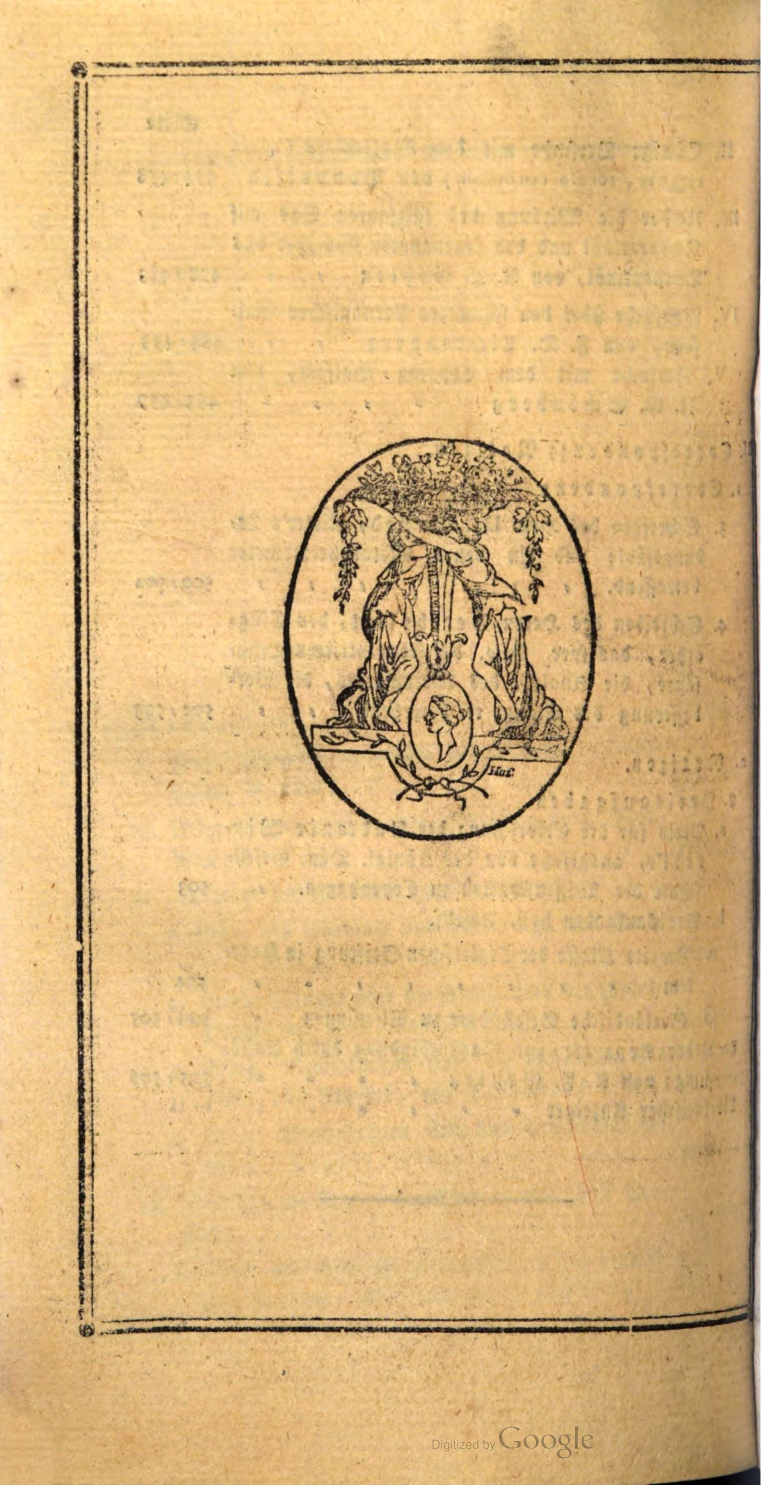
Viertes Heft.

Mit einer Kupfertafel.

Berlin, 1805.

Bei Heinrich Frölich.

Inhalt.



Neues

allgemeines

Journal

der

Chemie.

Dritten Jahrganges

Zehntes Heft.

Sechsten Bandes viertes Heft.

I. Abhandlungen.

15.

Einige Bemerkungen über die Dammerde.

Von Heinrich Einhof.

Man hat, in vielen landwirthschaftlichen und einigen chemischen Schriften, den Nahmen Dammerde, theils dem schwarzen pulverförmigen Rückstande faulender und verwesender Thier- und Pflanzenkörper, theils der ackerbaren Oberkrume des Bodens beigelegt und oft sogar verschiedene Mischungen mineralischer Erden damit bezeichnet. Dieses hat, besonders bei Unkundigen, zu vielen Verwirrungen Anlaß gegeben und gewiß auf einige landwirthschaftliche Operationen einen nachtheiligen Einfluß gehabt. Selbst das Wort Dammerde leitet den in der Chemie unkundigen Landwirth auf eine Verwechselung des Rückstandes verweseter organischer Körper mit den Grunderden des Bodens, indem er mit der Benennung Erde einerlei Begriff verbinden zu müssen glaubt. Zweckmäßiger würde es in dieser Hinsicht seyn, da, wo von jenem die Rede ist, dem Nah-

men Dammerde eine andere Benennung, vielleicht das Wort Humus, zu substituiren. — Ich werde indessen hier noch einstweilen den Rückstand verweseter Thier- und Pflanzen-Körper mit dem Nahmen Dammerde bezeichnen.

Die Dammerde findet sich gewiß mit vielen Verschiedenheiten auf der Oberfläche der Erde, da die Umstände, unter welchen sie entsteht, so sehr verschieden seyn können. Wir dürfen deswegen die Eigenschaften, welche wir an dieser oder jener Dammerde bemerken, nicht auf jede übertragen. Es läßt sich indessen wohl denken, daß wir, wenn wir die Grenzen nicht zu genau bestimmen wollen, eine Classification in die verschiedenen Arten von Dammerde hineinbringen können, und dieses würde, besonders dem practischen Landwirth, von großem Nutzen seyn.

Hierzu gehören aber noch mehr Beobachtungen, sowohl über den Einfluß verschiedener Umstände auf die Entstehung der Dammerde, als über ihre verschiedene, nach jenen Umständen veränderliche, Eigenschaften selbst.

Saussure hat uns in seinen chemischen Untersuchungen über die Vegetation der Gewächse, einige interessante Beyträge zur Kenntniß der Dammerde geliefert. [1])

Ich wünschte die Eigenschaften des Dammerde-Extracts näher kennen zu lernen und zu erfahren, in wiefern dasselbe eine Vergleichung mit dem Extractivstoffe der Pflanzen zuließe. Man hat es oft mit dem Nahmen Extractivstoff bezeichnet, und wirklich zeigten mir nachstehende Versuche daß diese Benennung wenigstens das aus mei-

1) S. dies. Journ. Bd. 4. S. 684 fg.

ner Dammerde gezogene Extract nicht mit Unrecht verdiene.

Die Dammerde, welche ich zur Gewinnung des Extracts wählte, war aus einem mächtigen Lager derselben, das sich in den Niederungen eines Gehölzes, theils aus den von den Bäumen abfallenden Blättern und den auf dem Boden wachsenden Pflanzen, theils durch Anschwemmung, gebildet hatte. Sie war schwarz, fast wie Kohle, reagirte auf die Pflanzenfarben nicht, und enthielt keine unverwesete Pflanzenkörper. Ihr war etwas Thon und Sand beigemengt; sie hatte einige Monate an der freien Luft gelegen.

Die Abkochung derselben war im Anfange wässerhell, erhielt aber, nachdem sie 24 Stunden mit der Luft in Berührung gestanden hatte, eine bräunliche Farbe. Nachdem sie durch Verdampfung in die Enge gebracht war, veränderte sie das Laccmus- und Fernambucpapier nicht. Kleesaures Kali und die reinen Alkalien erregten in derselben starke Trübungen; letzteres schlug phosphorsauren Kalk daraus nieder. Barytauflösung zeigte schwefelsaure Salze an; durch schwefelsaures Silber wurde sie nicht verändert.

Bei ihrer fernern langsamen Verdampfung bildete sich auf ihrer Oberfläche ein glänzendes Häutchen, das bei der Bewegung der Flüssigkeit niederfiel und worauf sich ein neues Häutchen bildete. Endlich blieb ein hellbraunes Extract zurück, das an Gewicht etwa 0,02 der angewandten Dammerde betrug.

Dieses Extract hatte einen bittern und sehr scharfen Geschmack, keinen auszeichnenden Geruch und zog Feuchtigkeit aus der Atmosphäre an.

Die wässerige Auflösung desselben wurde mit einer Auflösung von Alaun, aus welcher durch Ammonium etwas Thonerde gefället war, vermischt. Es entstand gleich eine starke Trübung und es setzte sich ein gelblich weißer Körper ab; Zinnauflösung bewirkte ähnliche Erscheinungen.

Ich übergoß einen Theil des Extracts mit Alkohol; dieser wurde gelb gefärbt und löste 0,14 Theile auf. Der unaufgelöste Rückstand war braungelb. Er besaß keinen Geschmack und löste sich in Wasser bis auf einen geringen Rückstand auf. Die Auflösung wurde durch Alaunauflösung in der Kochhitze und durch Zinnauflösung, ohne angebrachte Wärme, gefällt. Bei ihrer langsamen Verdampfung bildete sich eine Haut. Oxydirte Salzsäure brachte keine bemerkbare Veränderung darin hervor.

Der Theil des Extractes, welchen der Alkohol aufgelöst hatte, wurde von diesem durch die Destillation getrennt und bis zur Extractdicke abgeraucht. Hier erzeugten sich häufig Häutchen, die als bräunliche Flocken niederfielen. Die extractähnliche Materie schmeckte sehr scharf und bitter. Der Aether nahm nichts davon auf. Oxydirte Salzsäure zersetzte die Auflösung desselben in Wasser und schlug ein gelbliches Pulver nieder. Alaun- und Zinnauflösung bewirkten dies ebenfalls, ohne daß Erhitzung der Flüssigkeit nöthig war.

Diese Substanz zog sehr stark die Feuchtigkeit der Luft an, während der vom Alkohol hinterlassene Antheil des Extracts völlig trocken blieb. Seine Auflösung in Wasser röthete nach einigen Tagen das Laccmuspapier und nahm nach längerer Zeit einen unangenehmen Geruch an. In

diesem Zeitpunkte bemerkte ich einen ammoniakalischen Geruch, als ich die Flüssigkeit mit ätzendem Kalk zusammen brachte.

Man sieht hieraus, daß besonders der in Alkohol auflösliche Theil des Dammerde-Extracts mit dem Extractivstoffe der Pflanzen in vielem Betracht übereinstimme.

Der Extractivstoff der Dammerde wird, wie ich oben angeführt habe, im aufgelösten Zustande und in Berührung mit der Luft unauflöslich: er scheidet sich in bräunlichen Flocken aus seiner Auflösung ab. Wir bemerken ähnliche Erscheinungen, wenn auf einem fruchtbaren Boden, nach einem Regen, sich das Wasser in den Furchen anhäuft. Hier bildet sich auf der Oberfläche des Wassers ein, mit einem Silberglanz versehenes, Häutchen, welches durch den Einfluß des Sauerstoffs auf den Extractivstoff hervorgebracht wird. Man muß das unter diesen Umständen sich bildende Häutchen wohl von dem unterscheiden, welches man oft, selbst an solchen Stellen, wo sich keine Dammerde befindet, wo hingegen im Untergrunde eisenschüssiger Thon gegenwärtig ist, auf dem stehenden Wasser antrifft. Dieses ist besonders bei starkem Sonnenschein der Fall; das Wasser ist gemeiniglich dann mit eisenhaltigem Thon angeschwängert, und das darauf schwimmende fettartige Häutchen spielet mit Regenbogenfarben. Hier scheint eine Desoxydation des Eisenoxyds durch die Sonnenstrahlen hervorgebracht, und dadurch das Häutchen so wie seine Farben erzeugt zu werden.

Der durch den Sauerstoff aus seiner Auflösung niedergeschlagene Extractivstoff der Dammerde löste sich, selbst in kochendem Wasser, nicht in bedeutender Menge auf.

Kohlensaure und ätzende Alkalien aber bewirken eine vollständige Auflösung desselben, und bilden damit eine dunkelbraune Flüssigkeit, die sich durch jede Säure wieder zersetzen läßt. Saussure führt unter den Eigenschaften der Dammerde auch die an, daß sie sich größten Theils in den ätzenden Alkalien auflöse. Diese Angabe muß, nach meinen Beobachtungen, beschränkt werden. Nicht alle Dammerden werden auf gleiche Weise von dem ätzenden Kali und Natrum angegriffen, und während die eine von diesem zum größten Theil aufgelöst wird, so theilt die andere derselben nur eine sehr geringe Menge mit. In diesem Falle wird die alkalische Lauge nur etwas gelb gefärbt, und es läßt sich durch Säuren nur ein geringer brauner Niederschlag in derselben bewirken.

Ich muß den Unterschied, den die Dammerde in dieser Hinsicht zeigt, in der größern oder geringern Menge unauflöslichen Extractivstoffes suchen, den die Dammerde enthält. So gut, wie sich durch den Einfluß der Atmosphäre immer eine neue Menge von Extractivstoff bilden kann, eben so gut kann auch durch den Einfluß des Sauerstoffs ein Theil des schon gebildeten unauflöslich gemacht werden. Es läßt sich, meines Bedünkens, auch nicht anders erklären, warum in einer Dammerde, die sich an Orten bildet, welche nicht von den atmosphärischen Feuchtigkeiten benetzt werden, der Extractivstoff nicht zu einer größern Menge anwächst, als die ist, welche wir wirklich darin finden. Ich habe die Bemerkung gemacht, daß die obern Schichten eines Lagers von Dammerde, den Alkalien mehr mittheilten, wie die tieferliegenden und dieses erklärt sich,

nach meiner Idee, aus der stärkern Erzeugung des Extractivstoffs und der Einwirkung des Sauerstoffs auf diesen.

Ich komme jetzt auf einen Zustand der Dammerde, der mir merkwürdig genug zu seyn schien, um ihn näher zu untersuchen. Die Dammerde besitzt in demselben die Eigenschaften einer Säure und ich werde sie hier mit dem Nahmen saure Dammerde bezeichnen. Einige Beobachtungen von mir, über diesen Gegenstand, hat schon Herr Gehlen in diesem Journ. mitgetheilt (Bd. 3. S. 565 fg.). Sie gehören, so wie die nachfolgenden, zum Theil dem Hrn. Hofapotheker Schaake in Zelle, der mit mir gleichzeitig diese Substanz untersuchte.

Die saure Dammerde findet sich, in einigen Gegenden, häufig in niedrig liegenden feuchten Wiesen und Aeckern, wo sie nicht selten den größten Theil der Oberkrume ausmacht und eine beträgtlich starke Lage bildet. Man trifft sie indessen auch auf erhabenen dürren Stellen und insbesondere da, wo Haide (Erica vulgaris) wächst, an. Hier ist sie gemeiniglich von einer schwärzern Farbe, wie dort und, wenn sie angefeuchtet wird, nicht so compact, sondern krümlich. Es scheint, daß die Haide besonders fähig ist, diese Dammerde, nach überstandener Fäulniß, zurückzulassen, denn ich habe sie noch immer auf einem mit dieser Pflanze bewachsenen Boden, welcher keinen Kalk führte, gefunden. Der Kalk scheint die Erzeugung der sauren Dammerde zu verhindern, wenigstens kann ich es keinem andern Umstande zuschreiben, daß ich in Gegenden, deren Boden kalkhaltig war, die saure Dammerde nicht fand, obgleich alle übrige Umstände der Bildung derselben günstig zu seyn schienen.

Die Pflanzen, welche man auf feuchtem Boden, der mit saurer Dammerde versehen ist, freiwillig wachsen sieht, sind gemeiniglich Riedgräser (Carices), Binsen (Juncus), und Düngras (Eriophorum). Bessere Gräser kommen selten auf ihm fort und deswegen geben solche Wiesen schlechtes Heu. Die saure Dammerde hat eine dunkelbraune, mehr oder weniger in das Schwarze übergehende Farbe und einen etwas säuerlichen Geschmack. Benetzt man sie mit Wasser und bringt Laccmuspapier damit in Berührung, so wird dieses sehr stark geröthet.

Dem kalten Wasser theilt sie wenig mit und dieses wird kaum etwas gelb gefärbt. Wird sie mit Wasser gekocht, so nimt dasselbe mehr davon auf und erhält eine Franzweinfarbe. Die Abkochung röthet aber nur schwach und langsam das Laccmuspapier, während die Dammerde von ihrer stärkern Wirkung auf das Laccmuspapier nichts eingebüßt hat. Auch durch wiederholte Auskochung verliert sie dieselbe nicht.

Der Absud der sauren Dammerde wird durch Metallauflösungen, Kalkwasser und Alaunauflösung gefällt und es bilden sich mehr oder weniger braune Niederschläge. Raucht man ihn ab, so hat der Rückstand einen sauren Geschmack. Er löst sich nicht leicht in Wasser wieder auf und erfordert zu seiner gänzlichen Auflösung fast dieselbe Menge Wasser, als die war, in welcher er vorher aufgelöst war. Die Auflösung wird durch die Atmosphäre nicht zersetzt.

Der Weingeist äußerte auf die saure Dammerde keine auflösende Kraft. Eben so wenig der Schwefeläther.

Bringt man zu der, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührten, sauren Dammerde ätzenden Kalk und

unterwirft man das Gemenge einer Destillation, so erhält man ein Destillat, welches reines Ammonium aufgelöst enthält. Kohlensaures Kali ist ebenfalls fähig, unter ähnlichen Umständen Ammonium daraus zu entbinden.

Wird die in Wasser zertheilte saure Dammerde für sich destillirt, so erhält man eine Flüssigkeit, die den Geruch des essigsauren Ammonium besitzt. Sie röthet das Laccmuspapier. Wird sie mit Kali versetzt und bis zur Trockne verdampft, so läßt sich durch Alkohol aus dem Rückstande essigsaures Kali ausziehen.

Salpetersäure und Salzsäure wirken in der Kälte nicht merklich auf die saure Dammerde. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus den Geruch nach Essigsäure.

Am stärksten wirken die kohlensauren und ätzenden Alkalien auf die saure Dammerde. Sie lösen, unter Entwickelung von Ammonium, einen beträchtlichen Antheil davon auf, und geben eine dunkelbraune Flüssigkeit. Alle Säuren sind im Stande die Auflösung zu zersetzen und ein dunkelbraunes Präcipitat daraus abzuscheiden.

Die alkalische Auflösung der Dammerde wird durch Kalkwasser und eine Auflösung des Alauns gefällt. Die Thonerde und der Kalk verbinden sich mit dem aufgelösten Stoff, und bilden damit einen dunkelbraunen Körper. Die Flüssigkeit wird wasserhelle.

Schwefelsaures Kupfer erregt einen bläulich-schwarzen Niederschlag; schwefelsaures Eisen ein bräunlich schwarzes und salzsaures Zinn ein kastanienbraunes Sediment. Werden Zeuge, mit salzsaurer Zinn-Auflösung getränkt, in die

Auflösung gebracht, so werden sie stark gefärbt, und die Auflösung, mehr oder weniger, entfärbt.

Wenn man die Auflösung der Dammerde in kohlensaurem Kali mit Säuren genau neutralisirt und filtrirt, so läuft eine dunkelgelbe Flüssigkeit durch, und auf dem Filter bleibt ein brauner Körper zurück, welcher keine Spur einer freien Säure besitzt. Derselbe ist im kalten Wasser in gewissem Verhältniß auflöslich; mehr nimt davon das siedende Wasser auf, das indessen bei dem Erkalten diesen größern Antheil des aufgelösten Stoffes wieder fallen läßt. Oxydirte Salzsäure entfärbt die braune Auflösung und schlägt eine geringe Menge eines hellbraunen Pulvers nieder. Die Auflösungen des Alauns, des salzsauren Zinnes und des reinen Kalks, erregen ebenfalls Niederschläge.

Die durch das Filter geklärte neutrale Flüssigkeit giebt, durch Verdampfung derselben, einen bräunlichen Salzklumpen, welcher, außer der Verbindung der angewandten Säure mit Kali, noch essigsaures und phosphorsaures Kali und etwas Ammonium enthält.

Wird die Auflösung der Dammerde in Kalilauge mit Salz- oder Schwefelsäure gefället, und ein Ueberfluß von Säure hinzugesetzt, so zeigt der Niederschlag, nachdem er mehrere Mahle sorgfältig ausgewaschen ist, die Eigenschaften einer Säure in einem hohen Grade: er schmeckt sauer, und röthet das Laccmuspapier stark. Dennoch ist, wird er von neuem in Kali aufgelöst und durch genaue Neutralisirung des Alkali mit Essigsäure wieder davon abgeschieden, in der salzigen Auflösung weder Schwefelsäure noch Salzsäure zu entdecken. Sie enthält bloß essigsaures und phosphorsaures Kali.

Der durch überflüssige Säure aus der alkalischen Auflösung gefällete saure Stoff theilt dem kalten und heißem Wasser mehr mit, wie die Dammerde selbst, und er läßt sich in einer großen Menge Wassers gänzlich auflösen. Die Auflösung verhält sich ganz so, wie die Abkochung der sauren Dammerde. Getrocknet ist er eine harte und leicht zerreibliche, schwarze Substanz, die an der Luft sich nicht zu verändern scheint. Zerrieben und mit Wasser benetzt, reagirt er noch als freie Säure.

Die trockne Destillation der sauren Dammerde liefert empyreumatisches Oel, Kohlenwasserstoffgas, Kohlensäure und eine wässerige Flüssigkeit, die Essigsäure und Ammonium enthält. Die durch Verbrennung der rückständigen Kohle erhaltene Asche enthält Kalkerde, Thonerde, Braunstein- und Eisenoxyd und Phosphorsäure, aber kein Kali. Die saure Dammerde wirkt auf die atmosphärische Luft wie die gemeine Dammerde, doch nicht in so hohem Grade. Sie verwandelt das Sauerstoffgas derselben in Kohlensäure. Aetzender und selbst roher Kalk befördern diesen Proceß sehr. Wird ätzender Kalk angewandt, so bemerkt man eine starke Verminderung des Volumen der Luft, die mit der Dammerde in Berührung gebracht wird; der ätzende Kalk wird in kohlensauren verwandelt.

Aus diesem Verhalten der sauren Dammerde glaube ich schließen zu können, daß sie einen beträchtlichen Theil unauflöslichen Extractivstoffes besitzt, und daß dieser derjenige Körper ist, welcher von den Alkalien so leicht aufgenommen wird. Er enthält in seiner Mischung Essigsäure und Phosphorsäure, die so fest an ihn gebunden sind, daß

das Wasser sie ihm nicht zu entreißen vermögend ist, und nur durch die Wirkung der Alkalien und anderer Säuren von ihm getrennet werden können. Außerdem ist darin auch noch, bereits gebildetes, Ammonium vorhanden. [2])

Vergleicht man die Eigenschaften der sauren Dammerde mit denen der Torfarten, deren Untersuchung Herr Geheime Rath Thär und ich in diesem Journale (Bd. 3. S. 400. u. f.) mitgetheilt haben, so wird man unter beiden Substanzen eine auffallende Aehnlichkeit finden. In dem Torfe fanden wir eine ähnliche in Alkalien leicht auflösliche Materie, und eine freie Säure, die unsern Versuchen nach Phosphorsäure war. Es ist möglich, daß der Torf neben dieser auch noch Essigsäure enthielt, und daß wir dieselbe nur ihrer geringern Menge wegen übersehen haben.

Ich glaube, daß die Entstehung solcher Arten von

2) Mit Berichtigung des Begriffs vom Extractivstoffe wird man auch über die eigentliche Natur der sauren Dammerde eine, wie es mir scheint, richtigere Ansicht gewinnen. Sollten die Essigsäure, das Ammonium ɀc., die Herr E. fand, wol in der That Educte und nicht vielmehr Producte der Statt gehabten chemischen Reaction seyn. Es scheint mir, daß man einen viel zu engen Begriff gehabt habe, wenn man dergleichen nur bei der Reaction des Feuers als erzeugt ansah. Frühere Erfahrungen von Herrn E. selbst beweisen das Gegentheil (man vergl. Bd. 3. S. 284 fg. dieses Journ.), und man wird, wenn man diesen Gesichtspunkt erst gefaßt hat, solcher auffallendern Beweise leicht mehrere finden. — Man übersehe auch nicht die vorhin von Hrn. E. erzählte besondere Wirkungsart einer freien Säure auf die nachherige Reaction der sauren Dammerde, obwol sich, seiner Prüfung zu Folge, von jener Säure selbst nichts mit letzterer verband. G.

Torf, mit Entstehung der sauren Dammerde sehr übereinstimmt. Man findet die saure Dammerde häufiger auf wilden, der Natur überlassenen, Plätzen, als auf Aeckern, die lange in Cultur gestanden haben. Sie häuft sich dort oft bis auf mehrere Fuß tief an, und wird an der Oberfläche, durch die sie durchkreuzenden Wurzeln, zu einem festen Rasen, dessen Bruchstücke mit dem losen Stichtorf die größte Aehnlichkeit zeigen. Es ist nicht wahrscheinlich, daß die große Menge oxydirter Extractivstoff, die sich darin findet, durch Beihülfe des atmosphärischen Sauerstoffs gebildet werde, indem die lange Ruhe des Bodens, und die diesen überziehende starke Grasnarbe den Zutritt desselben wenig gestatten. Ich habe indessen noch zu wenig Erfahrung über die Umstände, unter welchen sich die saure Dammerde erzeugt, als daß ich etwas Bestimmtes über diesen Gegenstand sagen könnte.

Der Boden welcher mit saurer Dammerde begabt ist, ist im Verhältniß anderer Bodenarten unfruchtbar, und nur einige Gewächse können darin mit Vortheil gezogen werden. Es scheint beim ersten Anblick unwahrscheinlich, daß ein Boden, der so sehr mit vegetabilischen Materien angeschwängert ist, dennoch der Vegetation so wenig günstig ist, allein die Erfahrung vieler Landwirthe überzeuget uns hievon hinlänglich, und giebt uns einen Beweis davon, daß eine besondere Richtung, welche die Zersetzung organischer Körper nimt, den guten Einfluß, den der Rückstand der Fäulniß und Verwesung unter andern Umständen auf das Pflanzen-Wachsthum zeigt, aufheben oder vermindern kann.

Man hat zur Verbesserung eines sauren Bodens mit großem Nutzen Kalk, Mergel und Asche angewandt. Der Kalk wirkt theils dadurch, daß er die freie Säure, welche wahrscheinlich den Gewächsen nachtheilig ist, verschluckt, theils durch seine chemische Einwirkung auf die vegetabilische Materie. Er bringt vielleicht ein anderes Mischungsverhältniß der Stoffe in derselben hervor, wodurch sie fähiger wird, mit dem atmosphärischen Sauerstoff Kohlensäure und auflöslichen Extractivstoff zu bilden. Daß letzteres der Fall sey, beweist die oben angeführte Erfahrung, nach welcher die mit ätzendem und kohlensaurem Kalk vermengte saure Dammerde schneller das Sauerstoffgas der Luft zersetzt, wie solche, der kein Kalk zugesetzt wurde.

Ein anderes sehr wichtiges Verbesserungsmittel des sauren Bodens ist das Abschälen des Rasens und Verbrennen desselben an Ort und Stelle, eine Operation, die in manchem Betracht die Aufmerksamkeit des Chemikers verdient. In England ist sie sehr gebräuchlich und heißt daselbst Sodburning. Sie wird nicht bloß bei sauren, sondern auch bei andern Boden-Arten, die in Cultur sind, angewandt. Man schält die Narbe des Bodens ab und läßt die Soden mäßig trocken werden; man bringt sie in größere oder kleinere Haufen zusammen und zündet sie an, trägt aber dafür Sorge, daß die Verbrennung nicht zu rasch vor sich gehe, welches man durch aufgeworfene frische Soden verhindert. Wenn die Haufen zusammenfallen und noch nicht völlig zu Asche verbrannt sind, bedeckt man sie mit etwas Erde, streuet die Asche sobald wie möglich, am besten

sten noch warm, aus, und pflügt sie gleich unter. Die Fruchtbarkeit, welche der Boden dadurch erhält, ist sehr groß; sie erhält sich mehrere Jahre, wenn man dem Boden das durch Erndten Entzogene durch Dünger wiedergiebt. (Thaers Einleitung zur Kenntniß der Englischen Landwirthschaft 3 Th. S. 597 ff.).

Die Ursachen der Wirkung dieses Verfahrens sind noch nicht gehörig bekannt. Sie sind ohne Zweifel bei verschiedenen Boden-Arten verschieden, weswegen chemische Untersuchungen der letztern der Beurtheilung dieses Gegenstandes vorangehen müßten. Wenn es auf der einen Seite unzweckmäßig scheint, die vegetabilischen Stoffe zu zerstören, so läßt sich auf der andern Seite gegen die Erfahrung, die man seit uralten Zeiten in einigen Gegenden Englands und Frankreichs über das Vortheilhafte dieses Verfahrens gemacht hat, nichts einwenden.

Ein großer Theil der Wirkung fällt wohl auf die Asche, die sich durch die Verbrennung bildet und die durch Verbesserung der physischen Eigenschaften des Bodens, so wie durch ihre Reaction auf die zurückbleibende Dammerde mittelbar und vielleicht dadurch, daß sie den Pflanzen aus ihrer Substanz Nahrung reicht, auch unmittelbar zur großen Fruchtbarkeit des Bodens beiträgt. In einem sauren Boden wird durch die in der Asche befindlichen absorbirenden Erden die Säure abgestumpft, und die Eigenschaften der Dammerde auf eine vortheilhafte Art verändert.

Ich hatte Gelegenheit der Operation des Rasenbrennens, die Herr Geheime Rath Thaer in Zelle anstellen ließ, beizuwohnen und mir einen Antheil der gewonnenen

Asche zu verschaffen. Eine Analyse derselben zeigte mir, daß sie folgende Bestandtheile enthielt:

Acht Unzen derselben gaben durch Abschwemmen 6 Unzen 40 Gran Sand. Die Abkochung des Abgeschwemmten enthielt 11 Gran Gips.

100 Gran des Abgeschwemmten bestanden aus:

Phosphorsaurem Kalk	—	9	Gran
Kohlensaurem Kalk	—	15	—
Thonerde mit Eisenoxyd		25	—
Kieselerde	— —	39	—
Bittererde	— —	9	—

Die saure Dammerde war in dem Boden, auf welchem der Rasen verbraunt wurde, mit vielem Sand und wenigem Thon vermengt.

Auch die Wärme scheint, wenigstens bei saurem Boden, einigen Antheil an der Wirkung des Rasenbrennens zu haben. Die Stellen, auf welchen die Soden verbraunt sind, zeichnen sich besonders durch große Fruchtbarkeit aus und werden leicht zu sogenannten Geilstellen. Ich bemerkte, daß die daselbst befindliche und erhitzte Erdlage, die noch sehr mit saurer Dammerde versehen war, einen widrigen, dem faulenden Menschenkoth ähnlichen, Geruch ausstieß. Ich sammelte von den aus derselben aufsteigenden Dämpfen in Glocken, die besonders zur Auffangung und Abkühlung derselben eingerichtet waren. Die erhaltenen Flüssigkeiten hatten einen ähnlichen Geruch, wie die Erde selbst; sie wurden durch Reagentien auf keine merkliche Weise verändert. Wurden sie für sich abgedampft, so hinterließen sie keinen Rückstand; als sie aber vorher mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und nun abgeraucht wurden,

gaben sie eine geringe Menge eines salzigen Körpers, der mit gebranntem Kalk zusammengerieben, den Geruch des Ammoniums ausstieß. Der faulige Geruch der Erde, den diese im gewöhnlichen Zustande nicht besaß, zeigt hinlänglich, daß ein neuer Fäulungsproceß eingetreten sey und es ist wahrscheinlich, daß derselbe, nachdem er erst eingeleitet ist, wenn auch nur in einem geringern Grade, seinen Fortgang nehme.

Der mit fruchtbarer Dammerde reich angeschwängerte Boden verliert, wenn man ihm nicht von Zeit zu Zeit frischen Dünger zuführt, oft sehr an seiner Fruchtbarkeit, wenn gleich die Quantität der Dammerde in ihm, durch davon gezogene Erndten, nicht sehr vermindert wird, weswegen eine Bedüngung desselben, obgleich er noch reich an organischer Materie ist, nicht überflüssig, sondern vielmehr sehr nothwendig ist. Dieses scheint mir darin zu liegen, daß die Dammerde, je länger sie der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt ist, um so mehr von ihrem Wasserstoff verliert, und endlich so viel davon einbüßt, daß sich weder neuer Extractivstoff noch Kohlensäure in dem gehörigen Verhältnisse mehr bilden können. Der frische Dünger giebt wahrscheinlich die zu einer schnellern und vortheilhaften Zersetzung nöthigen Stoffe her und macht dadurch die Dammerde geschickt, die zum Pflanzen-Wachsthum nöthigen Materien den Gewächsen reichen zu können. Der Kalk, sowohl der gebrannte, wie der rohe, bewirken bei andern Ursachen dasselbe, und man kann durch Kalk- und Mergeldüngung, einem an Fruchtbarkeit abnehmenden Acker, sehr aufhelfen.

Die Wirkungen des Kalks und Mergels, äußern sich auf eine sehr auffallende Art. Der Boden, dem sie zugeführt werden, nimt, ohne daß man ihm neuen Dünger liefert, an Fruchtbarkeit ungemein zu, und erhält dieselbe um so länger, je größer die Menge der Dammerde ist, welche er besitzt. Hat er diese nur in geringer Menge, so werden, ohne Düngerzufuhr, zwar die ersten Jahre reichere Erndten geben, allein diese in den folgenden sehr wieder abnehmen, und endlich der Acker eine größere Unfruchtbarkeit erhalten, wie er sie vorher besaß. Ein auf diese Weise erschöpfter Boden ist, selbst durch Düngung, schwer wieder in gute Fruchtbarkeit zu bringen und es gehören Jahre und ein zweckmäßiges Wirthschaftssystem dazu, ihm dieselbe wieder zu geben.

Dieser Umstand beweist hinlänglich, daß der Kalk, so wie der Mergel auf die Dammerde des Bodens eine große Wirkung äußere, und daß durch diese eine schnellere Zerstörung der Dammerde hervorgebracht werde. Es würde interessant seyn, zu erfahren, wie diese Substanzen wirken; allein bei den mangelhaften Kenntnissen, die wir zur Zeit über diesen Gegenstand besitzen, dürfen wir wol nicht erwarten, vors erste eine genügende Erklärung zu erhalten. So viel glaube ich aus mehreren Erscheinungen muthmaßen zu können, daß der Kalk gewisse Stoffe der Dammerde anziehe und sich damit sättige, während die übrigen Theile der Dammerde in einem, zu ihrer schnellern Zersetzung, günstigem Verhältnisse zurückbleiben.

Der Mergel behält auf einem in Düngung erhaltenen Boden seine Wirkung, nach Maßgabe der darin befindlichen Menge kohlensauren Kalks, zehn bis zwölf Jahre.

Nach unsern jetzigen Erfahrungen dürfen wir nicht glauben, daß die Wirkung desselben dadurch aufhöre, daß sein Kalk von den Gewächsen aufgenommen wird. Es ist mir wahrscheinlich, daß dieselbe aufgehoben werde, indem der kohlensaure Kalk nach und nach mit einigen Elementen der Dammerde sich sättigt und nun seine Reaction auf dieselbe verliert. Man wendet selbst auf solchem Boden eine Kalk- und Mergeldüngung mit vielem Vortheil an, der schon in seiner Mischung viel Kalk enthält. Man kann sich hier die Frage aufwerfen: warum der dem Boden zugehörige Kalk nicht, wie der dem Acker zugeführte, wirksam sey? wenn es nicht aus demselben Grunde ist, den ich eben von dem Aufhören der Wirksamkeit des zugeführten angab.

Bis jetzt haben wir zwar keine Verbindungen des Kalks mit den Grundstoffen der Dammerde kennen gelernt, allein hieraus folgt nicht, daß sie gar nicht Statt finden. Wir scheiden den Kalk, aus seiner Vereinigung mit der Dammerde, entweder durch Säuren oder durch die Verbrennung; beide Processe können aber jene Verbindungen zerstören. — Daß die Thonerde fähig ist dergleichen Verbindungen einzugehen, davon scheint folgende, von mir gemachte, Erfahrung einen Beweis zu liefern.

Ich analysirte eine Ackererde, die größten Theils aus einem magern Thon (Letten) bestand. Sie hatte eine weißgraue Farbe, wurde aber, als ich sie in einem verschlossenen Tiegel glühete, schwarz. Ich behandelte die ungeglühete Erde mit Kalilauge und löste die Salzmasse in Salzsäure auf. Nach Absonderung der Kieselerde und Abstumpfung der überschüssigen Säure durch Ammonium, ließ sich aus der

Flüssigkeit durch kleesaures Kali kein Kalk fällen; ich fällete die Thonerde durch reines Ammonium und erhielt einen Niederschlag, der getrocknet eine weißliche Farbe besaß. Als derselbe in einem bedeckten Tiegel geglühet wurde, erhielt er eine schwarze Farbe, die wieder verschwand, als das Glühen bei offenem Gefäße fortgesetzt wurde. Ich glaube diese letztere Erscheinung dem Kohlenstoff zuschreiben zu können, der sich vielleicht, nebst einer gewissen Menge Wasserstoff, mit der Thonerde chemisch vereinigt hatte. Braunsteinoxyd fand sich in meiner Ackererde nur in unbedeutender Menge.

Die Grunderden des Bodens (Kalk, Thon, Sand, Bittererde) scheinen auf die Beschaffenheit der Dammerde desselben einen größern Einfluß zu haben, wie man glaubt. Man hat dieses, bei Beurtheilung der Fruchtbarkeit der Aecker und der verschiedenen Eigenschaften der Dammerde, die in ihnen angetroffen wird, noch zu wenig berücksichtigt. Letztere werden höchstwahrscheinlich mit durch die Einwirkungen der Grunderden bestimmt und so muß z. B. ein Thonboden und ein Kalkboden die Dammerde mit verschiedenen Qualitäten besitzen.

16.

Ueber die Oxydation der Metalle.

Vom Prof. Proust.

Uebersetzt [1]) von A. F. Gehlen.

— „Ich muß zeigen, sagt Berthollet, daß die Ver-
„hältnisse des Sauerstoffs (in den Oxyden von denselben
„Bedingungen abhängen, die bei andern Verbindungen ein-
„treten; daß diese Verhältnisse) progressiv variiren können,
„von dem Punkte an, da die Verbindung möglich wird,
„bis zu demjenigen, da sie den höchsten Grad erreicht;
„und wenn dieser Fall nicht eintritt, so kommt es nur
„daher, daß die angegebenen Bedingungen dem allmäh-
„ligen Fortschreiten der Wirkung ein Hinderniß entgegen
„setzen. Ich will damit anfangen, die Beweise für meine
„Meinung zu geben, u. s. w." Statique chimique T. II. p. 370. Weiterhin findet man die Thatsachen, auf welchen dieser berühmte Chemiker seine Theorie der progressiven Oxydation errichtet, die er der von mir bei verschiedenen Gelegenheiten aufgestellten entgegensetzt, nach welcher, wie bekannt, die Brennlichen vielmehr sehr allgemein auf festbestimmten Punkten der Oxydation stehen blei-

1) Aus dem Journal de Physique. Brum. 13. T. LIX. P. 21 — 343.

ben, wie wir dieses bei der Oxydation des Schwefels, des Phosphors, der Kohle, des Stickstoffs und endlich der meisten Metalle bemerken.

Meine Absicht ist jetzt nicht, diese beiden Meinungen gegen einander zu prüfen; ich werde mich bloß darauf einschränken, die Thatsachen zu würdigen, die Berthollet zu Unterstützung der seinigen gewählt hat, um zu sehen, ob sie den Werth haben, den er ihnen beilegt.

„Zum Beweise, sagt Berthollet, daß die Kraft „der Cohäsion des Quecksilbers im flüssigen Zustande seine „Verbindung mit dem Sauerstoff hindere, dient: daß, wenn „man es mit Luft, oder mit Wasser, stark schüttelt, man „es zu einem Anfange von Oxydation bringen kann, bei „welchem es die Gestalt eines schwarzen Pulvers an- „nimt ꝛc."

Fourcroy hat, in seinem letzten Werke, alle bekannte Fälle, von Boerhave bis auf uns, zusammengestellt, in denen man muthmaßte, daß dieses Pulver eines der ersten Schritte des Quecksilbers zur Oxydation sey. So sieht man dasjenige, welches man durch Schütteln mit Luft, mit Wasser, durch Reiben mit Schleimen, Fetten, Oelen u. s. w. erhält, nach den Vorstellungen des Tages, als Oxyde an, worin sich das Quecksilber auf der ersten Stuffe der Oxydation befindet.

Wir können es uns indessen nicht verhehlen, daß diese Oxydation noch keinesweges klar dargethan ist. Was haben wir für einen Beweis, daß das auf jene verschiedene Weise erhaltene Pulver z. B. nicht bloß verdünntes, gefeiltes, zertheiltes Metall sey, wie man vom Zinn, Blei,

Silber, Platin ꝛc. erhält, wenn man sie gegen einander selbst, oder auf Leder, auf unserer Bekleidung ꝛc. reibt? Befindet sich das Quecksilber darin auf jener Stufe der Oxydation, auf welcher es die Basis des milden Sublimats, des essigsauren Quecksilbers ꝛc. ausmacht: so müßten die Salzsäure, die Essigsäure es sogleich in den Zustand des einen oder des andern jener Salze aufnehmen; und ist es unter jener Stuffe, was wissen wir dann für jetzt von dem Grade seiner Oxydation? Da sich, so viel ich weiß, bis jetzt Niemand mit Bewährung dieses Gegenstandes beschäftigt hat, so könnte man, denke ich, das durch Schütteln erhaltene Quecksilberoxyd unter den Thatsachen bemerken, die einer neuen Durchsicht bedürfen, ehe sie mit Sicherheit in irgend einem Systeme benutzt werden können. Fourcroy für sein Theil glaubte es, daß das Pulver, welches stets das Quecksilber beschmutzt, ein anfangendes Oxyd sey; da er indessen in seinem letzten Werke nicht, wie sonst, das Ammonium, durch die Reduction vermittelst desselben, darüber befragt hat, so wird er jene Meinung ohne Zweifel verlassen haben.

„Die Verdichtung des Metalls und des Sauerstoffs „ist kein Hypothese: sie ist durch die Feuerbeständigkeit des „Oxydes bewiesen, die eine Folge davon ist: so ist das „Quecksilberoxyd weniger flüchtig als das Metall; das „flüchtige Zink bildet ein Oxyd, welches dem höchsten „Feuersgrade widersteht. Das Spießglanzoxyd ist viel „weniger flüchtig als das Metall; das Arsenikoxyd weniger „flüchtig als das Arsenik,“ ꝛc.

Alle Chemiker werden über diesen Punkt auf Berthollet's Seite seyn, und man kann, um die von ihm

daraus gezogene allgemeine Folgerung zu bekräftigen, noch das Tellur, ein flüchtiges Metall, anführen, welches ein sehr schmelzbares und sehr feuerbeständiges Oxyd giebt. Auch scheint es, daß das Kupfer, in Vergleich mit seinem Oxyde, in demselben Falle ist. Die Terrassen, die über die Fänge der Raffiniröfen hinaus stehen, sind stets mit einem feinen Staube von reinem Kupfer bedeckt; während das Oxyd aus dem Innern der Spleißöfen nicht entweicht. Unter den vier von Berthollet angeführten Thatsachen sind indessen zwei, die er vielmehr als Ausnahmen anführen müssen. Das Arsenikoxyd ist weit flüchtiger, als das Metall: man darf seit einiger Zeit gepülvert gewesenes Arsenik nur in einer Retorte erhitzen, um es von Oxyd zu reinigen, und dieses bei einem weit geringern Hitzgrade sich erheben zu sehen, als welchen das Arsenikmetall erfordert. Eben so ist es mit dem Spießglanz, von welchem uns Beaumé, ich weiß nicht aus welchem Grunde, versichert, daß es sich gänzlich ohne Veränderung aufsublimiren lasse. Es ist indessen in einer Retorte, wie in einer Porcellainkugel, nach Darcet's Art, ganz feuerbeständig, während die beiden Oxyde dieses Metalles sich in sehr mittelmäßiger Hitze verflüchtigen und das Gewölbe der Gefäße mit ihren langen silberweißen Fäden auskleiden. 2)

2) Einen Belag für die wenigstens nicht sehr große Flüchtigkeit des Spießglanzes giebt noch eine Erfahrung, nach welcher ich eine Quantität Spießglanz, die in einem bedeckten Tiegel, also bei Zutritt der Luft, dem 18stündigen Feuer des Gutofens der hiesigen Porcellainmanufactur ausgesetzt wurde, großen Theils wieder zurück erhielt. G.

„Die Flüchtigkeit eines Metalles ist eine von den „Ursachen, die am meisten die Verbindung desselben mit „dem Sauerstoff, in den Verhältnissen, welche die größte „Verdichtung bewirken müssen, begünstigen.“ Berthollet beweiset dies nachher durch das Quecksilber, das in der That die höchste Stuffe der Oxydation erreicht, wenn es anfängt, sich in der Luft aufzulösen; er konnte auch das Zink hinzufügen, das ebenfalls diese Eigenschaft hat. Wenn man aber auf der andern Seite bedenkt, daß das Arsenik, welches in der Luft weit auflöslicher ist, als jene beide Metalle, und also auf den atmosphärischen Sauerstoff eine Wirkung ausüben kann, der weder die Cohäsion noch die Schwere entgegen steht, doch nur diejenige Menge davon verdichtet, die das Minimum seiner Oxydation bestimmt: so muß man gestehen, daß der aufgestellte Grundsatz bei diesem Metalle eine starke Ausnahme findet. [3])

Berthollet nimt an, daß die Verdichtung des Sauerstoffs in dem Metalle eine der Ursachen ist, welche die Verhältnisse desselben bestimmen können, indem die weitere Wirkung dieses Gas dann nicht das Hinderniß zu überwinden vermögend sey, welches diese Verdichtung ihm entgegen setzt. Wenn wir aber, z. B. das Arsenikoxyd betrachten, hat man hier irgend ein Mittel, auch nur ungefähr jenen Grad von Verdichtung des Sauerstoffs zu schätzen, die ihn hindert, sich in dem Metalle anzuhäufen und es zu dem Grade der Oxydation zu bringen, auf welchem es die Arseniksäure darstellt?

3) Sollte vielleicht die arsenige Säure auch, wie die schwefelige, einen Antheil Wasser bedürfen um in Arsen - (ik) säure überzugehen? G.

Wenn wir, wie Lavoisier sagt, nie ergänzen dürfen, wo die Thatsachen schweigen: welche Thatsachen bietet uns denn die Chemie jetzt dar, die uns ein Maß für diese verschiedenen Grade der Verdichtung in den Metallen geben und uns berechtigen könnten, sie in der Theorie der Oxydation als bewährte Grundsätze zuzulassen? Diese Bindung, die der Sauerstoff plötzlich von einigen Metallen erleidet, aus einer Verdichtung zu erklären, die ihn auf seinem Gange anhält und ihn verhindert, sich zum Maximum mit ihnen zu verbinden, ist eine sinnreiche Vermuthung; man wird aber doch darin einstimmen, daß sie noch, für einige Zeit wenigstens, in dem Gebiete der Hypothesen bleiben müsse.

Das Zinn, das Blei, das Spießglanz, das Kupfer, das Bismuth 2c. sind fast alle, wie das Arsenik, zweier, bereits wohl bekannten, Grade der Oxydation fähig; im Vergleich mit dem Arsenik aber haben sie den Nachtheil, nicht flüchtig zu seyn und sie können daher nicht so leicht als jenes die Ursachen entfernen, die ihre Wirkung auf den atmosphärischen Sauerstoff beschränken könnten. Wie kommt es nun aber, daß diese Metalle eben so schnell, wie das Quecksilber und das Zink, und besonders weit besser als das Arsenik, durch das bloße Calciniren an freier Luft zum Maximum ihrer Oxydation gelangen? Warum ist diese Verdichtung, die beim Arsenik, einem der flüchtigsten Metalle, die Ergänzung seiner Oxydation hindert, nicht auch bei den feuerbeständigen Metallen ein Hinderniß? Wir müssen demnach gestehen, daß wir noch nicht die Ursachen kennen, die, ganz in derselben Temperatur, die stärkere Oxydation des Zinks begünstigen, während sie

das Arsenik auf seine niedrigere Stuffe beschränken, und daß weder der verschiedene Grad der Flüchtigkeit, noch die verschiedene Verwandtschaft zum Sauerstoff, noch endlich die Hindernisse, die sich aus der Schwere oder der Kraft der Cohäsion ergeben könnten, uns dabei zur Erklärung dienen können.

Die in der Natur vorkommenden Oxyde befolgen dieselben Mischungsverhältnisse, als die durch Kunst dargestellten. Wir finden im Schoß der Erde Kupferoxyd zu 25, Arsenikoxyd zu 33, Bleioxyd zu 9, Spießglanzoxyd zu 30, Eisenoxyd zu 28 und 48 Sauerstoff auf 100 des Metalls und so andere.

Wenn aber die Metalle unter unsern Händen den Sauerstoff nicht über bestimmte bekannte Verhältnisse hinaus verdichten können, weil der Fortschritt ihrer Oxydation durch ein Zusammenwirken von Hindernissen, die Berthollet aufstellt, gehemmt wird: wird man da auch glauben müssen, daß, wenn die Natur ebenfalls nicht diese Verhältnisse in denjenigen Oxyden, die sie uns darbietet, überschreitet, es deshalb geschehe, weil ihre Oxydationsmittel durch dieselben Hindernisse, wie in unsern Laboratorien, eingeschränkt sind? Dies müßte man aber doch zulassen, um diese stete Harmonie, in den Verhältnissen und in den Eigenschaften, zwischen ihren und unsern Oxyden zu erklären. Dies ist, denke ich, eine Uebereinstimmung in den Ursachen, wie man sie nicht leicht anerkennen wird; aber darin wird man einstimmen, daß gegentheils, wenn die täglich in unsern Laboratorien gebildeten Verbindungen denen von der Natur dargestellten vollkommen

gleichen, dies daher rühre, weil die Kräfte der letztern ihre unsichtbare Herrschaft auf alle Operationen unserer Künste ausüben. Wenn es uns unmöglich ist, nur eine Unze Salpetersäure, ein Oxyd, eine Schwefelverbindung, einen Tropfen Wasser in andern Verhältnissen, als denen von der Natur von Ewigkeit bestimmten, zu machen, so wird man auch darin einstimmen müssen: daß eine Wage ist, die, ihrem Willen unterworfen, die Verhältnisse der Gemische bis in unsere Laboratorien bestimmt. 4) Und selbst, wenn wir einst dahin gelangen werden, die Ursachen, welche die Wirkung der Substanzen, die sich zu vereinigen streben, aufhalten oder beschleunigen, deutlich einzusehen, so würden wir bloß eine Kenntniß mehr haben: die von den Mitteln nämlich, deren die Natur sich bedient, um jene Gemische den Verhältnissen zu unterwerfen, in welchen wir sie zusammengesetzt finden; und würde diese Kenntniß den von mir aufgestellten Grundsatz schwächen? Ich glaube nicht; in so fern er bloß eine Folgerung aus den Thatsachen ist, die wir täglich wahrnehmen, findet sich nichts Hypothetisches daran: Thatsachen nur können ihn auch wieder umstoßen.

4) Diese Stelle bezieht sich auf einen Satz in Berthollet's Statik: „Mehrere Chemiker, denen diese feste Punkte, auf die einige Oxydationen beschränkt sind, auffielen, nehmen an, daß die Verbindung des Sauerstoffs stets solchen bestimmten Graden unterworfen ist; sie leihen der Natur eine Wage, die, von ihrem Willen abhängig, die Verhältnisse der Verbindungen bestimme, ohne irgend die Umstände zu berücksichtigen, in denen man die Ursachen finden kann, welche die Wirkung der Substanzen, so sich zu verbinden streben, beschränken, und deren Einfluß zu schätzen für die Theorie von Wichtigkeit ist.“ G.

„Ich habe zu zeigen, sagt Berthollet, daß die „Verhältnisse des Sauerstoffs progressiv variiren können, „von dem Punkte an, da die Verbindung möglich wird, „bis zu demjenigen, da sie den höchsten Grad erreicht, „u. s. w. Wenn die Metalle, welche sich während ihrer „Verflüchtigung oxydiren, auf ein Mahl Verhältnisse von „Sauerstoff aufnehmen, die man als bleibend ansehen „kann, und wenn diese Verhältnisse die Meinung, so ich „in Anspruch nehme, zu begünstigen scheinen, so ist dies doch „nicht der Fall bei denen, die in ruhigen Fluß kommen, wie „das Blei und Zinn. Ihre Oxydirung schreitet fort von „dem schwächsten Grade bis zu einem, der doch nicht „immer der höchste ist, auf welchen sie unter andern Um- „ständen gelangen können; wobei man die Farben und die „andern Eigenschaften, die jeden Oxydationsgrad begleiten, „auf einander folgen sieht. So bildet das Blei ein Oxyd „was anfangs grau ist, nachher verschiedene Schatti- „rungen von Gelb, Roth durchgeht u. s. w. St. ch. „P. 370."

Da Berthollet die Blei- und Zinnoxyde nur gewählt hat, weil sie ihm am meisten geeignet zu seyn schienen, um seine Meinung von der steigenden Oxydation zu begründen, so glaubte ich, diese Oxyde ebenfalls auch mit mehr Aufmerksamkeit untersuchen zu müssen. Ich will daher bei der sogenannten Zinnasche anfangen, deren man sich bekanntlich zum Poliren der Metalle bedient.

Suchen wir zuerst bei den ältern Chemikern, von Rai bis auf Lavoisier, über die Nuancen und Eigenschaften dieses Oxydes Auskunft, so finden wir in den Nachrichten,

die sie uns darüber gelassen, alles sehr unbestimmt, und besonders finden wir nichts, was zur Unterstützung des hier in Rede stehenden Systems dienen könnte.

Fragen wir darauf, was für Untersuchungen man seit Lavoisier bis auf uns, in Hinsicht auf seinen Sauerstoffgehalt angestellt, so müssen wir auch gestehen, daß darüber ebenfalls nichts ausgemittelt worden. Was ist denn nun die Zinnasche? ist sie eins von den bekannten Oxyden? das von 15 oder das von 28 Sauerstoff auf 100? Ist sie ein veränderliches Gemenge dieser beiden Oxyde, oder irgend eines andern, worin durch die Analyse ein mittleres Sauerstoffverhältniß zwischen jenen beiden genannten äußersten aufgefunden worden?

Ich will hier die wenigen Erfahrungen mittheilen, die ich über das durch Verbrennen oxydirte Zinn zu machen Gelegenheit gehabt habe. So leicht die Verkalkung einer Legirung von Blei und Zinn von Statten geht, so schwierig ist es, eine kleine Menge reines Zinn in Asche zu verwandeln. Das geschmolzene, rothglühende, Metall läßt sich durch das Oxyd, in dem Maße wie dieses entsteht, sehr geschwinde zu gekörntem Metall zertheilen und nimt zuletzt das Ansehen eines aschfarbigen Pulvers an, welches man für weit stärker verkalkt zu halten geneigt seyn sollte, als es wirklich ist: schlämmt man es aber, so wird man eben so sehr von der geringen Menge Oxyd überrascht, die man erhält, als von der großen Menge zurückbleibenden gekörnten Metalls. Bringt man letzteres in einem Tiegel wiederum zum Rothglühen, so schmilzt es nicht mehr; es bedeckt sich aufs Neue mit Pulver, aber dennoch erhält man durch Schlämmen nur sehr wenig Oxyd.

Dieses

Dieses Oxyd ist etwas ocherfarbig, wie auch Geofroy bemerkt, der nach zwölfmahligem Calciniren darin noch feinzertheiltes Metall fand. Jene Farbe kommt vom Eisen her, welches, so wie Kupfer, Arsenik u. s. w., in dem meisten, im Handel vorkommenden, Zinn befindlich ist. Dies ist denn endlich die Zinnasche, an der wir zu untersuchen haben, ob wir Anzeigen von fortschreitender Oxydation wahrnehmen.

Wird das gut geschlemmte Oxyd mit Salzsäure von 6° in ein verstopftes Glas gethan, so wird es nach einigen Augenblicken weiß, und das Eisen geht in die Auflösung über. Untersucht man nachher letztere mit den beiden Reagentien, deren Berthollet der Sohn sich bedient hat, um den Oxydationszustand des Zinnes zu beurtheilen, dem Sublimat und der Hydrothionsäure, so findet man mit Verwunderung, daß ersterer die Auflösung nicht verändert und letzterer sie goldgelb fället: diese beide Resultate aber deuten das Maximum der Oxydation an, oder einen Gehalt von 28 auf 100. Wo bemerken wir nun Spuren von dem Fortschreiten im Sauerstoffgehalt? Erhitzt man die Salzsäure über jenem Oxyde, so fället die Auflösung den Sublimat zu Quecksilber und die Hydrothionsäure fället sie dunkelbraun. Hier greift nun die Säure das fein zertheilte Metall an, welches das Schlämmen nicht absondern konnte; die Auflösung kann jetzt nur von der Beschaffenheit seyn, wie die eines Oxydes von 10 Sauerstoffgehalt auf 100 Metall. Was die im Handel vorkommende Zinnasche betrifft, so mögte ich glauben, daß sie aus Fayence-Fabricken kommt, denn ich habe sie aus Zinn- und Bleioxyd bestehend gefunden. Es wäre über-

flüssig sich bei den Folgerungen aufzuhalten, die jene Resultate verstatten: der Leser wird sie leicht selbst einsehen. Ich gehe zu den Bleioxyden über.

Diese Oxyde begründen die Meinung von der fortschreitenden Oxydation nicht besser: denn das graue und grünliche Oxyd, welches bei fortwährendem Calciniren in Masticot übergeht, ist bloß ein Gemenge von gepülvertem Blei und Bleioxyd, so 9 auf 100 Sauerstoff enthält, wie uns die Glätte, das salpetersaure, das essigsaure, das kohlensaure Blei, und alle Verbindungen dieser Art, geben.

Behandelt man ein graues oder grünliches Oxyd mit Wasser, so mit Salpetersäure geschärft worden, so wird es augenblicklich zerlegt: es sondert sich feinzertheiltes Blei aus, und die Auflösung enthält gewöhnliches salpetersaures Blei, welches der oxydirten Salzsäure nicht ihren Geruch benimt, was doch unausbleiblich erfolgt, wenn das Oxyd weniger Sauerstoff als 9 auf 100 enthält. Der destillirte Essig wirkt auf dieses Oxyd auf gleiche Art und giebt gleiche Resultate.

Eine der Meinung von den Zwischengraden der Oxydation günstigere Thatsache scheint das Bleioxyd darzubieten, welches man durch starkes Schütteln von gekörntem Blei in einer angefeuchteten Flasche erhält, eine Art von Oxydation, die der Dr. Luzuriaga an einem andern Orte kennen gelehrt hat. Wenn man indessen dieses, grünlich gefärbte, Pulver durch die vorerwähnten Mittel untersucht, so findet man darin auch nur Oxyd von 9 und feinzertheiltes Metall. Dieses letztere oxydirt sich, ganz oder zum Theil, nicht auf Kosten des Wassers, sondern

der eingeschlossenen Luft, nach Maßgabe der Dauer des Schüttelns. Eben dies gilt von dem Oxyde, welches sich die Nacht über auf dem durch Zink aus Auflösungen gefälleten Bleie bildet und nachher zu kohlensaurem Oxyde wird: es ist ganz den vorher angeführten Oxyden gleich. Das grünliche oder unvollkommene Bismuthoxyd schließt sich, seiner Natur nach, auch an das durch Calciniren erhaltene Bleioxyd an; durch Säuren findet man darin bloß feinzertheiltes Bismuth und gelbes, oder mit 12 auf 100, Sauerstoff versehenes, Bismuthoxyd. Von dem Gemenge des pulverförmigen Metalles mit Oxyd, oder von Schwarz und Gelb, in verschiedenem Verhältniß, kommen jene heller oder dunkler olivengrünliche Schattirungen, welche das Blei und Bismuth durchlaufen, ehe sie zu der reingelben Farbe kommen, die das Zeichen der vollendeten Oxydation ist. In jeder Verkalkung durch Feuer verhält es sich so: in welchem Zeitpuncte man das Oxyd nimt, immer ist es ein Gemenge von metallischen, oder in einem oder andern, durch ihre Natur bestimmten, Grade oxydirten Theilchen.

Aber, wird man fragen, gelangt jedes dieser Theilchen plötzlich, und wie mit einem Sprunge, von 0 auf 9, auf 12 25 u. s. w.? und sollte es wahrscheinlich seyn, daß sie nicht nach einander alle Grade durchgehen, die man sich zwischen jenen Extremen als möglich denken kann! Ich antworte darauf: daß es uns für jetzt unmöglich ist, zu bestimmen, ob bei der Oxydation dieses allmählige Fortschreiten Statt finde oder nicht, weil bei dem Calciniren eines Metalles, des Bleies z. B., die Sinne gar keine Erscheinung wahrnehmen, wodurch die Urtheilskraft in der

Wahl zwischen beiden Meinungen geleitet werden könnte. Wiewol wir indessen nicht anschaulich wahrnehmen, wie der Vorgang beim Calciniren eigentlich beschaffen ist, so werden wir doch mittelst zahlreicher Analogien, die das Heer der Verbindungen uns darbietet, deutlich darüber urtheilen können.

Wenn z. B. geschmolzenes Kali der freien Luft ausgesetzt ist, so wird jedes Theilchen von Kohlensäure, die damit in Berührung kommt, augenblicklich durch die Theile des Kali ergriffen und wandelt dieses in kohlensaures um. Durch diese Verbindung kommen also immerfort neue Theilchen von Carbonat hinein, aber eines vollständigen Carbonats.

Diese Portionen von Kohlensäure vertheilen sich nicht, wie man glauben könnte, in dem Maße als sie anlangen, zwischen den Theilchen des Kali, um sie nach und nach alle Grade zwischen Zero und dem Sättigungspunct durchzuführen: die Analyse zeigt uns, daß es sich nicht so verhalte.

Man analysire Kali, welches Kohlensäure eingesogen, oder wozu man einige Tropfen Schwefelsäure, Salpetersäure ꝛc. gethan hat: man wird darin gesättigtes kohlen-, schwefel-, salpetersaures Kali finden und das Uebrige wird auf 0 seyn; d. h., ein Theilchen von Kali, Erde, oder Oxyde, welches sich mit einer Säure in Berührung findet, ziehet weder die Hälfte, noch ein Viertel ꝛc. von derjenigen Menge an, die zu seiner Sättigung erforderlich ist. Gleich bei der Berührung constituirt es sich damit zum vollständigen Gemisch und befolgt dabei diejenigen Verhältnisse, die seine Verwandtschaften ihm anweisen. Dies ist der all-

gemeine Gang der chemischen Verbindungen, und für die wenigen, wo, wenn man es genau nehmen will, Flüchtigkeit oder Unauflöslichkeit als Ursachen, welche die Anhäufung des einen Faktors auf dem andern aufzuheben fähig sind, angesehen werden könnten, ist, wie man gestehen muß, die Zahl derer, die weder unter dem Einflusse solcher, noch irgend einer andern von uns erkennbaren Ursche stehen, unendlich. Auf diese Weise wirkt auch der Sauerstoff auf alle Arten von brennlichen Körpern, wenn sie durch irgend ein Mittel in den Stand gesetzt wurden, ihn aufnehmen zu können; und da wir keinen Grund haben, zu glauben, daß er in Hinsicht auf die Metalle unter andern Bedingungen stehe, als in Hinsicht auf den Schwefel, den Phosphor, die Kohle &c. &c., mit welchen er stets nur Verbindungen darbietet, die auf bestimmten Puncten stehen bleiben, so sind wir demnach zu dem Glauben und zu der Folgerung aus allen jenen Analogien berechtigt: daß die Metalle auf keine andere Art, wie die andern brennlichen Substanzen sich mit Sauerstoff verbinden, nämlich daß ihre Moleculen, wenn sie einmal durch Erhöhung der Temperatur uud andere gebräuchliche Mittel zur Vereinigung mit demselben in Stand gesetzt sind, in dem Augenblick der Berührung selbst die ganze Menge davon aufnehmen, welche erforderlich ist, um sie auf den einen oder den andern der Sättigungsgrade, die ich das Maximum und Minimum nenne, zu versetzen.

Wir wollen diese Lehre auf die Thatsachen selbst stützen, aus welchen sie hervorgegangen ist.

Wenn wir den Kupferhammerschlag untersuchen, was finden wir? Metall, welches zu 25 auf 100 oxydirt ist,

mit Theilchen regulinischen Metalles gemengt. Wenn nun aber die Oxydation gradweise fortschritte, so müßte man doch wenigstens eine Spur von den sich auf verschiedenen Stuffen befindlichen Oxyden bemerken, die man nach Berthollet's Meinung darin annehmen muß; um so mehr, da letztere, wenn man analogisch schließen darf, nicht leicht weniger von einander abweichen mögten, als das Oxyd von 25 Sauerstoff auf Hundert von dem, worin das Metall dessen nur 16 oder 17 auf 100 angenommen hat. Wie sehr aber weichen diese bejde Oxyde in ihren Eigenschaften von einander ab.

Auf welcher Stufe wir auch das Arsenik in Untersuchung nehmen, so finden wir bei diesem Metalle, das so leicht aus einem Zustande in den andern übergeht, nach angefangener Oxydation immer nur Arsenik mit 33 Sauerstoff auf 100 und Arsenik auf Zero.

Wenn ein Tropfen oxydirte Salzsäure in schwefelsaures Eisen fällt, so wird er sich nicht auf alle Theilchen des Eisen vertheilen, obwol alle gleiches Bestreben haben, ihn anzuziehen: sondern er bringt bloß einige zu ihrem Maximum, die übrigen bleiben im vorigen Zustande.

Mischen wir grünes schwefelsaures Eisen mit rothem: so wird jede Basis sich auf ihrer Oxydationsstufe behaupten und zwischen dem Metalle und dem Sauerstoff erfolgt gar keine Ausgleichung, gar keine Vertheilung zu jenen mittlern Oxydationsstufen, die man in Gedanken darin finden mögte. Thun wir ein Stück Eisen in rothes schwefelsaures Eisen: so sehen wir die Basis dieses Salzes auf 28 Sauerstoff herabsteigen, nicht so, daß sie durch 47, 46, 45 rc. zurückgeht, sondern indem sie augenblicklich von 48

auf 28 Sauerstoff gegen 100 herabsinkt; und dies wird auch durch die Analyse bestätigt, indem wir in diesen Auflösungen nichts als Theilchen rothen Oxydes mit andern von grünem gemengt finden.

Wenn aber irgend ein Metall wäre, welches geschickt ist, uns Anzeigen von fortschreitender Oxydationsfähigkeit zu geben, so müßte es das Eisen seyn, wenn es der Wirkung einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt ist: ich habe indessen mehrere Mahl Rost untersucht, Krusten von Fingersdicke, die ich von einem Kellergitter abgenommen hatte, vermittelst Auflösung in Salzsäure aber darin bloß rothes Oxyd gefunden. In andern Fragmenten von Rost war mit dem rothen Oxyd auch grünes gemengt, letzteres jedoch in geringerer Menge.

Die Natur, deren Oxyde stets das Vorbild für die in unsern Laboratorien dargestellten seyn werden, verfährt in diesem Falle auf keine andere Weise, sofern wir darüber nach dem Zustande des Eisens in ihren eigenen Erzen urtheilen müssen. Die schwarzen anziehbaren Eisenerze, sowohl sandige als derbe, aus Schweden, Neapel, Spanien, Amerika, von Caron in England zeigen uns bei der Analyse mit Salzsäure [5]) bloß ein Gemenge von schwarzem und

5) Das Mittel, dessen ich mich am meisten zur Analyse bedient habe, besteht darin, das gepülverte Erz in ein mit reiner Salzsäure gefülltes und verstopftes Glas zu thun. Nach Verlauf einiger Zeit prüft man die Auflösung vermittelst Alkalien und Schwefelwasserstoff. Die erstern fällen, wegen der ungleichen Verwandtschaft das rothe Oxyd stets vor dem grünen. Daß das schwarze Oxyd bei der Fällung sich mit grüner Farbe zeigt, rührt davon her, daß es im Zustande des Hydrats ist.

rothem Eisenoxyd, in unendlich abweichenden Verhältnissen. Sagt man etwa, daß eben die Analyse den Zustand der Oxyde zu einem andern umändere, der in dem Fossil nicht vorhanden ist, so antworte ich, daß, so lange man dies nicht bewiesen haben wird, man nur dadurch den wahren Grundsätzen der Wissenschaft gemäß verfährt, wenn man nichts vorläufig annimmt und nicht über das hinausgeht, was die Thatsachen zur Zeit uns darbieten.

Erst, wenn es in einem vollgefüllten Glase einige Zeit unter Wasser aufbewahrt worden und seine Molekulen angefangen haben, näher zusammenzutreten, verläßt das Wasser es und es geht aus dem Zustande des Hydrats in den des schwarzen Oxydes über.

Enthält eine Auflösung Oxyd zum Maximum, so trübet der Schwefelwasserstoff sie und giebt ihr eine schöne violette Schattirung, die schnell ins Milchweiße übergeht. Die Abscheidung von Schwefel, welche diese Erfolge begleitet, ist stets der Menge des rothen Oxydes angemessen. Auch giebt die concentrirte Schwefelsäure mit Erzen, welche das Oxyd zum Theil zum Minimum oxydirt enthalten, schwefelige Säure, welches nicht geschieht, wenn es gänzlich zum Maximum oxydirt ist. Aus demselben Grunde giebt der grüne Vitriol, bei der Destillation, außer der Schwefelsäure so viel schwefelige.

Der Bitterspath (Spath rhomboïdal transparent), der Braunspath (Spath perlé) und alle spathige Erze, so fern sie weiß sind, sind bloß eine Verbindung dreier Carbonate, zweier metallischen und eines erdigen. Die beiden erstern enthalten das Oxyd immer im Minimum der Oxydation. In denjenigen, die rothes Oxyd enthalten, ist das Eisen zum Maximum gestiegen; in diesem Zustande kann es aber mit der Kohlensäure nicht verbunden bleiben. Auch findet man diese nicht mehr in solchen Erzen, die wenige ausgenommen, die mit dem Kalk verbunden blieb. Oft enthalten sie auch Manganes, das auch vollkommen oxydirt ist. Es ist aber merkwürdig, daß diese Erze, die aus

Berthollet meint, daß das rothe Eisenoxyd, wenn es einer starken Hitze ausgesetzt wird, wie das Manganesoxyd, einen Theil seines Sauerstoffs verliere, und sich dadurch dem schwarzen Oxyde nähere, P. 375. Er dehnt dies selbst auf die Bleioxyde aus, die man nicht selten ohne Hülfe eines Oxydationsmittels zum Theil sich reduciren sieht.

Ich muß hierzu bemerken, daß ein solcher Verlust von Sauerstoff nur in Tiegeln Statt finde, die, wie man jetzt weiß, im glühenden Zustande, gleich Sieben, Kohlensäure

---

der Klasse, zu der sie vor ihrer Zersetzung gehörten, herauszutreten, um in eine andere, nämlich die des rothen Oxydes überzugehen, demungeachtet die Krystallisation und die Merkmale ihres vorigen Zustandes beibehielten, und daß sie, um sich so auszudrucken, die Uniform eines Standes beibehielten, den sie seit so vielen Jahrhunderten verließ,n.

In allen rothen Eisenerzen (mines en grain, en roche rubigineuse, ocreuses & &c) fand ich immer nur rothes Oxyd und in einigen Ueberbleibsel von Kalk und Manganes, was mich glauben macht, daß sie bloß von der Zerstörung spathiger Eisenerze herrühren. Diejenigen, in welchen das Oxyd vollständig roth ist, gaben nach Auflösung in Säure, Feuchtigkeit und Sand abgerechnet, 100 Procent Niederschlag. Aber kein Erz in Europa ist vielleicht zum Eisenschmelzen geschichter als das von Caron. Dieses ist ein durch Kohle geschwärzter Mergel, mit Eisenoxydul. Es schmilzt vor dem Löthrohr, und giebt bei der Analyse Kohlensäure, Thon, Kalk, Kohle und schwarzes Oxyd.

Es ergiebt sich aus diesen Details, daß nur die weißen spathigen Erze das Eisen auf dem Minimum der Oxydation, ohne Beimischung von rothem Oxyde enthalten. Ich hoffte es in den Magneteisensteinen in seiner ganzen Reinheit zu finden: aber die aus Schweden, Spanien, Chili, und andern, enthielten gemeinhin auch rothes Oxyd. Von deselben Beschaffenheit ist auch aller, nicht titanhaltige, anziehbare Eisensand. Pr.

Kohlenoxyd-, Kohlenwasserstoffgas 2c. durchlassen, die alle sehr geschickt sind, die anfangende Reduction eines Metalls zu veranlassen. In lutirten gläsernen Retorten hingegen, so lange sie nur die Glühhitze noch aushalten, zeigen sich diese Verluste nicht. Das rothe Eisenoxyd, das aus dem sogenannten Colcothar erhaltene, die in der Natur vorkommenden Oxyde 2c. verlieren durch einstündiges Rothglühen in einer Retorte 0,01 bis 0,02 Feuchtigkeit, behalten ihre Farbe und geben kein Gas. In einem Tiegel wird das Oxyd zum Theil zum schwarzen zurückgebracht, es wird anziehbar und vermittelst Salzsäure findet man dann ein Gemenge von rothem und schwarzem Oxyde darin. Was die Blei- und Wismuthoxyde betrifft, so schmelzen sie, ohne ihren Zustand zu ändern, sie krystallisiren in undurchsichtigen Blättern, lösen die Gefäße auf, erleiden aber nicht die mindeste Reduction.

Berthollet nimt auch die vier oder fünf, von Thenard angegebenen, Oxydationszustände des Spießglanzes als unstreitige an, die ich auf zwei einschränken zu können geglaubt habe, wie er in meiner Abhandlung darüber sehen können. Die, von meiner Seite beigebrachten, Beweise waren indessen wohl fähig, jenen fünf Oxyden, denen er ausschließliches Zutrauen schenkt, die Wage zu halten, und ihn wenigstens in der Anwendung, die er davon zur Begründung seines Systems macht, zur Vorsicht zu veranlassen.

Und in der That, so lange über Thenard's Angaben und die meinigen vor dem Tribunal der Chemiker nicht bestimmt entschieden seyn wird, werde ich Berthollet bitten dürfen, jene Angaben als Mächte anzusehen,

die, bis zu neuer Entscheidung in Hinsicht, auf unsere beide Systeme eine vollkommene Neutralität beobachten müssen. Ich begreife auch selbst die vier Kobaltoxyde darunter.

Jetzt will ich neue Einwürfe gegen das System der progressiven Oxydation aus der von Berthollet, dem Sohne, im Institut vorgelesenen Abhandlung ziehen.

„Zur Bestimmung des Oxydationsgrades des Zinnes — — gar nicht verändert." S. oben S. 267.

Zuerst bemerke ich über die Fällungen durch die Hydrothionsäure, daß die von Berthollet dem Sohne daraus gezogenen Folgerungen von der Richtigkeit weit entfernt sind. Es ist wahr: die beiden Muriate, mit dem größten und kleinsten Sauerstoffgehalt, geben mit der Hydrothionsäure zwei Niederschläge, das erste einen goldgelben, das andere einen dunkelbraunen. Beide sind wahre hydrothionsaure Zinnverbindungen, und da ihre Basen gegen einander in denselben Verhältnissen stehen, wie in den Muriaten, woraus sie entstanden, so zeigen sie das Eigenthümliche, daß die Hydrothionsäure, bei der Verbindung mit diesen Basen, ihren Oxydationsgrad nicht verändert, was so häufig bei andern Oxyden erfolgt.

Mischen wir nun jene Muriate zusammen, oder nehmen, was dasselbe ist, ein vor dem Zutritt der Luft schlecht bewahrtes Muriat, so wird der daraus durch Hydrothiosäure bewirkte Niederschlag eine verschiedene Farbe haben können, und zwar in dem Verhältniß, wie sich die beiden Oxyde in der Auflösung befinden: 6) aber diese Farbenver-

6) Hätte man nicht analogisch erwarten sollen, daß die Hydrothionsäure diese beide Oxyde mit der jedem zukommenden Farbe von einander trennen würde? G.

änderungen beweisen keinesweges, daß sie von den Mitteloxyden herrühren, die Berthollet annimt; sie entstehen allein durch die Mengung von brauner und goldfarbiger hydrothionsaurer Verbindung nach allen möglichen Verhältnissen. Ich behaupte daher von diesen dasselbe, als von den Oxyden: es giebt ihrer nur zwei. Um sie in Berthollet's Sinn anzunehmen, müßte man wahrnehmen, daß sie auf irgend einem der von ihm angenommen Zwischenoxydationsstufen eben so deutlich stehen bleiben, wie wir es bei dem braunen und goldfarbenen Niederschlage, oder ihren Basen von 15 und 28 Sauerstoffgehalt auf 100, sehen; und folglich hat, wenn bei jenen Verbindungen dieselbe Progression Statt finden soll, als man ihren Basen unterlegt, dieses bis jetzt keine einzige Thatsache dargethan. Es wird also mit den Zinnmuriaten dieselbe Bewandtniß haben, wie mit den salzsauren und schwefelsauren Eisen-, den salzsauren, schwefelsauren, salpetersauren und essigsauren Quecksilber-Salzen mit dem größten und kleinsten Sauerstoffgehalt. Sind diese verschieden oxydirte Salze von solcher Natur, sich mit einander mischen zu lassen: so wird man stets Mittel besitzen, sie zu erkennen, zu scheiden und sich zu überzeugen, daß es keine Zwischensalze gebe, zwischen denen, deren Basen sich auf den jetzt zur Genüge bekannten Oxydationsstufen befinden.

Berthollet, der Vater, hat es wohl gefühlt, daß, um die Lehre von dem Fortschreiten in der Oxydation fest zu begründen, er wenigstens eine Auflösung haben müßte, die ihm eine Stütze von Thatsachen böte, gegen die nichts einzuwenden wäre: und er wählte dazu die salpetersaure Quecksilberauflösung, von der man wirklich glaubt, daß sie

unter andern am öftersten das Metall auf verschiedenen Stufen der Oxydation enthalte. Er hat indessen doch eingesehen, daß dieses Nitrat, auf welcher Stufe auch man es anwenden mag, mit Kochsalz immer entweder nur mildes oder ätzendes Sublimat gebe, d. h. zwei Verbindungen deren jede in ihrer Basis sich stets gleich ist, oder wenn das Nitrat auf gut Glück genommen worden, beide zusammen im Verhältniß der beiden darin befindlichen Salze mit größtem und kleinsten Sauerstoffgehalt. Dieses gegen die Hypothese widerspenstige Muriat wollte keine dritte Verbindung eingehen, in welcher das Oxyd in einem Mittelzustande zwischen dem im milden und ätzenden Sublimat befindlichen gewesen wäre.

Um diese, in der That in Verlegenheit setzende, Schwierigkeit aus dem Wege zu räumen, sagt Berthollet, daß das Quecksilber zwei standhafte Mischungszustände nur in dem Augenblick anzunehmen scheine, da es sich in zwei Verbindungen trennen könne; und diese beide Verbindungen könnten sich, bei dem Zusatz von Salzsäure zu dem Nitrat, nicht eher bilden, als in dem Augenblick, da durch die Wirkung dieser Säure, die Scheidung des im Wasser unauflöslichen von dem darin auflöslichen Salze bestimmt werde. Stat. ch. II. p. 419.

Die zahlreichen Oxyde also, die, seiner Meinung zu Folge, in einer und derselben Auflösung eben so viele verschiedene Nitrate bilden, verlassen, theils durch die Verwandtschaft der Salzsäure, theils durch die Unauflöslichkeit eines der entstehenden Muriate bestimmt, plötzlich und wie mit einem Sprunge die Stufen, die sie auf der Oxy-

dationsleiter einnahmen, um an die beiden Grenzen zu laufen, und sich auf die zu begeben, welche der ätzende und milde Sublimat besetzen: wirklich die beiden einzigen Gemische, die nach der Operation vorhanden sind. Man muß hier zugeben, daß diese Oxyde sich mit vielem Verstande benehmen.

Wenn bei der Fällung des Quecksilbernitrats mit Salzsäure die Agentien mit so viel Uebereinstimmung untereinander sich anreihen, so steht uns gewiß auch nichts im Wege zu glauben, daß in dem Augenblick, da wir einer schlecht aufbewahrten Auflösung von schwefelsaurem Eisen Weingeist, ein Alkali, ein blausaures Alkali zusetzen, die Verwandtschaft dieser Reagentien und die Unauflöslichkeit der Niederschläge, ebenfalls die nach dem bestrittenen Systeme in jener Auflösung befindlichen zahlreichen Oxyde bestimmen, plötzlich die Stelle, die sie auf ihrer langen Oxydationsscale einnehmen, zu verlassen und sich auf die beiden Grenzen zu begeben, wo sich das rothe und grüne schwefelsaure Eisen, das rothe und schwarze Oxyd, das blaue und weiße blausaure Eisen befinden, [7]) die einzigen standhaften Resultate, die auf jene Mischungen erscheinen.

In der eben erwähnten Fällung setzt Berthollet die Unauflöslichkeit des milden Sublimats unter die Ursachen, welche die gegenseitige Wirksamkeit der Substanzen

7) Nach Berthollet allerdings, sofern nicht (wie dies bei der Wirkung des Alkali und des blausauren Alkali der Fall ist) gleichmäßige Unauflöslichkeit der beiden Produkte, auf Ort und Zeit beschränkte Wirkung des zugesetzten Reagens, das augenblickliche Zerfallen, so wie zu große Menge des Reagens dasselbe überhaupt, unmöglich machen. G.

beschränken. Aber wenn man Sublimat durch Sublimation bereitet, so fällt jene Ursache weg und dennoch bringt man, in welchem Verhältniß auch ätzendes und mildes Sublimat zusammengemengt werden mögen, nie die mindeste Spur eines mittlern Gemisches zwischen ätzendem und mildem Sublimat hervor. [8])

Man lasse reine Salzsäure über gepülvertem milden Sublimate sieden: man erhält ätzendes Muriat und Quecksilberkügelchen. Warum, frage ich, kann das milde Muriat, bei der Freiheit sich unter andere Verhältnisse zu begeben, dennoch seine bisherigen nicht verlassen, ohne in die dem ätzenden Muriat zukommenden überzugehen? Und wenn wir, nach Berthollet's Anrathen, in den Umständen bei der Operation die Ursachen aufsuchen, welche die Wirkung der Substanzen solcher Gestalt beschränken können: in welchen finden wir diejenigen, so das Quecksilber, den Sauerstoff und die Salzsäure verhindert, bei irgend einer der tausend und einen Proportionen stehen zu bleiben, die man unter diesen drei Elementen für möglich hält? [9]) Es giebt also in der Natur eine Wage!

Aber kehren wir wieder zu dem durch hydrothionsaure

8) Hier wird Berthollet sich auf die Statt findende ungleiche Flüchtigkeit beider Verbindungen berufen. G.

9) Nach Berthollet ohne Zweifel in der Wirkung der Salzsäure, die mit dem höchstoxydirten Quecksilber eine auflösliche Verbindung bildet. Uebrigens behauptet derselbe die Möglichkeit der Verbindung zwischen den genannten Substanzen nach allen Verhältnissen nur als reinen Ausdruck des allgemeinen Gesetzes, dessen Erfüllung in der Wirklichkeit, in sehr vielen Fällen, durch mancherlei Umstände unmöglich wird. G.

Salze, oder einfacher, durch hydrothionsaures Wasser bewirkten Zinnniederschlägen zurück. Das dadurch erhaltene hydrothionsaure Zinn kann von dreierlei Art seyn: 1 goldgelbes, dessen Basis zum höchsten oxydirt ist; 2. braunes, dessen Basis zum mindesten oxydirt ist; 3. dasjenige welches durch Mengung der beiden vorigen, nach allen möglichen Verhältnissen, entsteht.

Ich bemerkte, daß die Basen der beiden erstern die Oxyde von 28 und 15 Sauerstoffgehalt auf 100 Zinn seyen. Dies findet man auch in der That, wenn man jene beide Verbindungen durch heiße Salzsäure zersetzt. Die Hydrothionsäure, die bei der Temperatur der Atmosphäre die Salzsäure verdrängte, muß in der Siedhitze umgekehrt der letztern weichen, und die Auflösungen, die man erhält, zeigen alle Eigenschaften derer, so man anwandte.

Aus allem Vorerwähnten folgere ich, daß die Schattirungen, die der in Zinnauflösung durch Hydrothionsäure bewirkte Niederschlag besitzt, nicht geschickt seyen, zu beweisen, daß dieses Metall in seinen Auflösungen auf allen zwischen 0 und 28 begriffenen, Oxydationsstufen vorhanden seyn könne; und diese Grundsätze noch weiter ausdehnend behaupte ich auch noch, daß wir eigentlich nur drei salpetersaure Quecksilberauflösungen zu Stande bringen können: 1. eine solche, durch welche Salpetersäure nicht zersetzt wird, und die mit Salzsäure oder Kochsalz nur ätzendes Muriat, ohne Beimischung von mildem bildet; 2. eine solche, in der sich die Basis so genau auf dem Minimum der Oxydation befindet, daß sie mit den genannten Substanzen bloß mildes Muriat ohne alles ätzende bildet; die

3. Art

3. Art begreift jede auf's Ungefähr, und ohne Rücksicht auf Grundsätze, bereitete Auflösung überhaupt, die daher mit Salzsäure oder Kochsalz ätzendes und mildes Muriat giebt, in Verhältnissen, die unter sich abweichen, wie die der beiden Oxyde, die sich in dergleichen Auflösungen befinden. Dies ist der Kreis, in welchen die Theorie und die Thatsachen uns einschließen.

Ich gehe jetzt zur Zersetzung des ätzenden Sublimats durch salzsaures Zinn über, woraus Berthollet d. j. Folgerungen gezogen hat, die denen ganz entgegengesetzt sind, auf welche er so leicht gekommen seyn würde, wäre er nicht von einer Hypothese eingenommen gewesen.

Gießt man in eine Auflösung des ätzenden Sublimats einige Tropfen mindestoxydirtes, und deshalb über Zinnblättchen aufbewahrtes, salzsaures Zinn, so erhält man einen weißen Niederschlag; gießt man von demselben Muriat auf diesen Niederschlag, so wird er in ein schweres graues Pulver, Quecksilber, umgeändert.

Gießt man von eben dem Zinnmuriat viel auf einmal in den ätzenden Sublimat, so erhält man kein weißes Pulver, sondern ein schweres graues: reducirtes Quecksilber. Die Theorie dieses letztern Falles ist reine einfache Desoxydation. Aber von welcher Beschaffenheit ist das weiße Pulver in dem ersten Versuch? Mildes Quecksilbersublimat! Dies hat Berthollet übersehen. Seine Entstehung ist so leicht einzusehen, daß ich mich nicht dabei aufhalten werde. Das mindestoxydirte salzsaure Zinn giebt also mit dem ätzenden Sublimat mildes salzsaures oder regulinisches Queck-

silber, nach der Menge, in der man es anwendet und nicht nach der Oxydationsstuffe seiner Basis, da die erwähnten Resultate durch dasselbe Zinnmuriat erhalten wurden.

Ein anderes Resultat, dessen Erklärung auch noch aus der Theorie der Desoxydation durch das mindestoxydirte Zinnmuriat sich ergiebt, ist folgendes: gießt man nämlich letzteres in Quecksilbernitrat, so verwandelt es dasselbe in mildes Muriat. Hier wird die Basis durch die desoxydirende Wirkung des Zinnes zum Minimum herabgebracht, und fällt mit der gegen die Salpetersäure ausgetauschten Salzsäure zu Boden, die sie in dem ihrem neuen Zustande angemessenen Verhältnisse zurück behält.

Ein in seiner Natur sehr abweichendes Reagens kann ebenfalls in dem ätzenden Sublimat Verminderung des Sauerstoffs und somit der, in dem ätzenden in größerer Menge als in dem milden befindlichen, Salzsäure bewirken, nämlich die Hydrothionsäure: sie fället aus einer Auflösung des ätzenden Sublimats entweder mildes Muriat oder Quecksilbermohr, je nachdem man mehr oder weniger davon anwendet. Das milde Muriat fällt mit Schwefel vermengt nieder, wovon man die Ursache leicht einsieht; bei allen diesen Versetzungen des Sauerstoffs und der Säure aber gewahren wir nichts, was der Lehre von der Veränderlichkeit der Verbindungen nach allen Verhältnissen die mindeste Stütze gewährte. Ich will demnach zur Untersuchung der Zinnoxyde übergeben, die Berthollet zu Folgerungen Veranlassung gegeben hat, die er weit allgemeiner aufstellt, als sie in der That sind.

So nähert sich, z. B., das Zinnoxydul, welches man durch Kali fället, nicht so sehr dem Muriat, als derselbe glaubt. Fürs erste ist die Zinnbutter, die es durch Zersetzung giebt, von geringer Bedeutung, und zweitens giebt es, wenn man es mit Wasser, welches mit Baryt geschärft worden, schwach erhitzt, ein reines weißes Oxyd, dessen Auflösung in Salpetersäure durch salpetersaures Silber nicht getrübt wird. Dieses Oxyd geht mit Kohlensäure keine Verbindung ein, verbindet sich aber schnell mit der, doch viel schwächern, Hydrothionsäure.

Das weiße Oxydul ist ein Hydrat, so lange es keiner stärkern Hitze ausgesetzt wird, als ein Präcipitat zwischen zwei Papieren ertragen kann. Durch Erhitzen in einer Retorte verliert es 0,05 Wasser, ohne irgend ein Gas auszugeben, und erscheint dann mit grauer Farbe. Vergebens würde man ihm durch Befeuchtung mit Wasser die weiße wieder zu geben suchen: Wasser ist nicht im Stande, die Farbe eines Oxydes verschwinden zu machen. Damit sie aufhöre, sichtbar zu seyn und gleich andern Eigenschaften des Oxydes latent werde, muß eine Verbindung ins Mittel treten: dies sehen wir bei den Kupferhydraten, denen des Kobalts, Nickels u. s. w.

Proust, sagt Berthollet der Sohn, nahm ein Oxyd für ein Metall, indem er eine Art von blumenkohlähnlicher metallischer Vegetation für wiederhergestelltes Zinn hielt rc. (S. oben S. 270 — 271.). Wir wollen sehen, wer von uns beiden sich geirrt habe.

Man gieße Kalilauge, nicht eben sehr concentrirte, in ein Fläschchen auf frisch bereitetes, säurefreies Zinnoxy-

dul. Nach Verstopfung des Fläschchen schüttele man zwei oder drei Tage durch von Zeit zu Zeit um. Das Oxyd wird allmählig grau; es dunkelt unmerklich und nähert sich dem Schwarzen; auch seine feine Zertheilung geht durch allmählige Vereinigung verloren, durch eine Art von fädigem Zusammensintern, welches an die Stelle des pulverigen Zustandes tritt, und dem Oxyde das Ansehen einer Gerinnung giebt.

Man leert dann das Fläschchen in einen verhältnißmäßigen Kolben aus und bringt den Inhalt über einem Ofen langsam zum Sieden. Der Satz empfindet nicht sobald die Wärme, als man ihn sich an Volum vermindern und gleich einer Gerinnung von grünem Satzmehl sich zusammenbegeben sieht, wobei er die schwarze Farbe verliert, und zuletzt zu einer porösen, weißen, krystallinischen, gleich dem schönsten Scheidesilber glänzenden, Masse wird.

Wenn die Flüssigkeit erkaltet ist, gießt man sie gelinde ab, um den metallischen Schwamm nicht zu zerreißen, den man mehrere Mahl mit Wasser, so mit Kali geschärft worden, abwäscht; um ihn aber aus dem Kolben heraus zu bringen, muß man sich gefallen lassen, ihn in Stücken herauszuziehen, oder den Kolben zu zerbrechen.

Von solcher Beschaffenheit ist dieser Niederschlag, und derjenige der sich in den Fläschchen, die man mit Auflösung von mindestoxydirten Zinn gefüllt hat, von selbst absetzt: ein ganz reines krystallisirtes Zinn; und dieses Zinn ist Berthollet's viertes Oxyd (S. oben S. 288.). Ein Hammerschlag auf dieses noch feuchte Zinn giebt ihm den Glanz und die Dichtigkeit des Metalls; Salzsäure

löst es unter heftigem Aufbrausen auf, weil seine feine Zertheilung die Zersetzung des Wassers begünstigt. Ich hatte letzt zwei Fläschchen vor mir stehen, deren Boden mit einer eben so glänzenden Krystallisation, als der Dianenbaum bedeckt waren, wenn etwa dieser nicht auch ein Oxyd ist; und das Interessanteste bei der einen derselben waren körnige Zinnkrystalle, die ½, 1 bis 2 Linien lang waren. Der letztere, der längste von allen, bildete eine unregelmäßige, langgezogene, dreiseitige Pyramide, die sich nach allen Richtungen biegen ließ, ohne zu zerbrechen. Unter den andern Körnern befanden sich angefangene Octaëder. Sie sind dicht, lassen sich unter dem Hammer ausdehnen, knirschen zwischen den Zähnen, und verbreiten den eigenthümlichen Geruch des Zinnes.

Schüttelt man aber die Kaliauflösung mit einer großen Menge von Zinn, so ist der Vorgang ganz anders als in den mit Auflösung gefüllten Fläschchen. Diejenigen Theilchen die nicht Zeit hatten sich aufzulösen, werden durch diejenigen desoxydirt, die es bereits sind: daher erscheinen an ihnen anfangs durcheinandergemengte schwarze und weiße Punkte und diese Veränderung, wodurch das Oxyd aus der weißen Farbe in die schwarze übergeht, erleiden sie nach und nach alle; angewandte Wärme beschleunigt bloß die Zusammenhäufung, die unter den Moleculen bereits angefangen war. Eben das widerfährt dem Kupferhydrat, wenn man es unter Wasser mit Zinnoxyd aufbewahrt: es geht aus dem Zustande des Oxydes in den eines glänzenden, metallischen, ohne Zweifel krystallisirten, Pulvers über. Ich will diesen Thatsachen nichts weiter hinzufügen. Ihre

bloße Darlegung deutet auch schon die Folgerungen aus denselben an.

Berthollet der Sohn sagt: daß er sich bemüht habe, so weit es in jedem Versuch geschehen konnte, den Oxydationszustand des Metalles zu bestimmen (oben S. 266). Hiernach sollte man sich doch wenigstens von einigen der von ihm bei dem Zinne erkannten vier Oxydationsstufen eine numerische Bestimmung versprechen; denn wenn, wie es scheint, der Gegenstand seiner Arbeit war, die Meinung von dem Fortschreiten der Oxydation zu bekräftigen, so kam es ihm vorzüglich zu, diese Bestimmungen zu unternehmen. Nichts destoweniger thut er Verzicht darauf, und begnügt sich zu sagen: „Zwar werden diese Bestimmungen in der That nur relativ seyn — —" Siehe oben S. 262.

Hundert Theile Zinn, mit Salpetersäure in einer Retorte behandelt und so lange destillirt, bis sich im Halse derselben keine Feuchtigkeit mehr zeigte, ließen 127½ bis 128 eines hellgelben, bisweilen durchsichtigen Oxydes zurück. Nachdem alle Feuchtigkeit, alle Säure übergegangen ist, folgt gar kein Gas. Dieses Oxyd kann eine sehr lange anhaltende Rothglühhitze ertragen, ohne die mindeste Veränderung zu erleiden. Hierin kommt es dem Eisen-, Kupfer-, Nickeloxyde gleich. Drei Versuche gaben mir dasselbe Resultat.

Wenn man, nachdem das Zinn durch Salpetersäure oxydirt worden, es gut auswäscht, um es nachher, so weit es zwischen zwei Papieren geschehen kann, zu trocknen, so erhält man von 100 Theilen desselben 140 bis 142 wei-

ßes Oxyd. Durch Erhitzen bis zum Dunkelrothglühen verliert es 15 bis 16 Wasser und bleibt auf 126. Der Verlust von 2 rührt nicht von durch die Säure aufgelöst behaltenem Zinn, sondern von demjenigen her, welches das Waschwasser, aller Sorgfalt ungeachtet, fortnimt. Da das Zinnoxyd die gelbe Farbe nicht eher annimt, als mit dem Verlust einer bedeutenden Menge Wasser, so folgt daraus, das es ein Hydrat ist.

Jetzt wollen wir sehen, welches der mindeste Oxydationsgrad seyn wird.

Hundert Theile aus dem salzsauren Zinnoxydul erhaltenen weißen Niederschlages, in einer Retorte mit Salpetersäure behandelt, lassen nach dem Aufbrausen und Trockenwerden 104 gelbes, dem vorigen gleiches, Oxyd zurück; da aber in 100 jenes Niederschlages eigentlich nur 95 aschgraues Oxyd befindlich sind, so ist offenbar, daß 100 dieses Oxydes 110,5 gelbes Oxyd geben werden. Behandelt man unmittelbar das aschgraue Oxyd mit Salpetersäure, so gelingt es nicht so gut, es durch dieselbe zur höchsten Oxydation zu bringen. Die Erhitzung, wodurch es aus dem Zustande des Hydrats tritt und sein Wasser verliert, erhärtet es und setzt es in Stand, der Einwirkung der Säure zum Theil zu trotzen. Daher erlangt es, beim ersten Mahl, weder die ihm zukommende Farbe noch Gewichtsvermehrung; durch nochmahliges Abziehen der Säure aber steigt es zu 110 gelben Oxydes.

Aus diesen Daten findet man durch Berechnung, daß, wenn 100 Zinn 28 Sauerstoff verdichten, um auf die höchste Sättigungsstufe zu gelangen, sie für die niedere

Stufe nur 15,40 aufnehmen oder einfacher 15, in Hinsicht auf die Unsicherheit, in der man sich bei solchen Bestimmungen befindet, ob man den Bruch dem Ganzen hinzufügen soll. Wir sehen also jetzt mit Bestimmtheit, daß bloß durch die Differenz zwischen 28 und 15 das salzsaure Zinnoxydul die Oxydation einiger Metalle in bestimmtem Maße erniedrigt und andere vollständig reducirt; und auch auf diesen beiden Oxydationsstufen folglich befinden sich die Basen des oben erwähnten gelben und braunen Hydrothionzinnes, da der Zutritt der Hydrothionsäure in ihrer Oxydation keine Veränderung bewirkt. Wenn wir nun aus einem Muriat durch Hydrothionsäure Schattirungen erhalten, die zwischen jene Punkte fallen, so erfolgt dieses nicht, weil sich Verbindungen bilden, deren Basen den Graden dieser Scale entsprechen, sondern bloß, weil die in jenem Muriat befindlichen Oxyde von 28 und 15 zu Gemengen von Gelb und Braun, in allen möglichen Verhältnissen, Veranlassung geben.

Die Wirkung der Luft kann den wahren Oxydationsgrad des zum Minimum oxydirten Zinnniederschlages während des Auswaschens, Trocknens ꝛc. etwas abändern; verschließt man ihn indessen, in frischem Zustande, in ein Fläschchen, so findet man, daß er auf die Luft so langsam wirkt, daß ich nicht glaube, die Zunahme seiner Oxydation, während der Zeit der Zubereitung, sey bedeutend; das Zinnoxyd steht in dieser Hinsicht weit hinter dem Eisen- und Manganesoxyde, die bekanntlich ihren Zustand so schnell ändern.

Folgerungen.

Das Zinn hat sich bis jetzt als nur zweier Oxydations-

grade fähig gezeigt. Im niedrigsten nimt es 15, im höchsten 28 Sauerstoff auf 100 an.

Die Auflösung des erstern Oxydes in Kali zerfällt in zwei Theile: in vollkommen desoxydirtes Zinn und zinnsaures Kali. Dies letztere Salz, welches leicht krystallisirt und eine besondere Untersuchung verdiente, bedarf zu seinem Bestehen keinesweges die Vermittelung von Salzsäure, wie Berthollet meint, und mit allen übrigen von ihm angeführten zinnsauren Salzen wird es ohne Zweifel gleiche Bewandtniß haben, weil die Niederschläge, deren er sich bedient hat, nur sehr wenig Salzsäure enthalten.

Die von Berthollet dem Vater zur Begründung der Theorie von dem Fortschreiten der Oxydation gewählten Thatsachen sind nicht beweisend genug, um für jetzt dieselbe zulassen zu können. Dies ist nicht seine Schuld: es liegt an der Wissenschaft, die noch nicht reich genug an Thatsachen ist, welche bewährt genug sind, um darauf das Gebäude eines rationellen Systems der Chemie zu errichten. Auch hat Berthollet, der Mann, der zu unserer Zeit über alle Theile derselben am tiefsten nachgedacht hat, wie die in seinem Werke überall befindlichen lichtvollen Entwickelungen zeigen, dies Werk nicht geschlossen, ohne anzuerkennen, wie weniges Zutrauen man den Arbeiten schenken darf, die der pneumatischen Chemie vorhergingen. Es ist mir, sagt er, oft widerfahren, mich auf Thatsachen zu stützen, deren Genauigkeit noch nicht hinlänglich dargethan ist, und Erfolge einer Ursache zuzuschreiben, durch welche sie nicht bewirkt sind. Dies liegt, mit einem Wort, an unserm Le=

ben, das immer zu kurz seyn wird, um auch nur eine einzige Wahrheit in allen den unzählbaren Verzweigungen zu verfolgen, die eine anhaltende Beschäftigung damit daraus hervorgehen lassen kann. [10])

10) Es sey mir erlaubt, hier eine allgemeine Bemerkung über die von Proust gegen Berthollet eröffnete Discussion zu äußern. Berthollet wird durch seine Beobachtungen und Untersuchungen durchaus, und es ist dies kein kleiner Triumph für deutsche Art und deutschen Geist, auf die dynamische Ansicht der Natur geleitet. Sich dessen selbst nicht bewußt und ursprünglich von der atomistischen ausgehend, muß er nicht selten mit sich selbst im Widerspruche stehen, was die Kritik aufzuweisen haben wird. Proust ist strenger Atomistiker, und wenn er auf Gründe zurückzugehen versucht, thut er es consequent im Sinne desselben. Beide können also nicht zusammentreffen, sofern sie sich nicht über die Principien vereinigen. So interessant Proust's Abhandlungen für denjenigen sind, der sich näher mit specieller Chemie beschäftigt, durch das reiche Detail, welches er beibringt: so sehr letzteres auch im Einzelnen auf Lücken, die Berthollet gelassen, aufmerksam macht: so ist es doch demjenigen, der mit des letztern Forschungen bekannt ist, leicht, einzusehen, daß es gegen dessen Lehre im Ganzen gar nicht beweisend ist. Proust übersieht besonders, daß das, was er als Trennung von Nebeneinanderbefindlichem ansieht und als Beweise gegen Berthollet aufstellt, nach letzterem selbst schon ein wirkliches, durch die von ihm aufgewiesenen Kräfte und Umstände herbeigeführtes, Zerfallen von Chemischverbundenem ist, mithin als Beweis gar nicht gelten kann. — Ich abstrahire hier übrigens von aller Würdigung der Berthollet-schen Ansichten an sich. Sie erwarten noch die Kritik und diese wird, glaube ich, mit Vortheil zugleich auf die Winterl's Rücksicht nehmen. Daß ich diese beide Männer zusammenstelle, wird nur denjenigen auffallen, die lieber, was leichter ist, absprechen, als gründlich prüfen und vergleichen. Winterl hat viele Punkte der chemischen Thätigkeit früher berücksichtigt als Berthollet; in Mehrerem stimmt er, bis auf geringe aus

16.

Beiträge zur Kenntniß einzelner Metalle.

I.

Ueber das Rhodium und Pallladium.

Von Collet-Descotils.

Uebersetzt [1]) von A. F. Gehlen.

Herr Collet-Descotils führt Eingangs das Geschichtliche dieser von Wollaston entdeckten Metalle an und ihre Darstellungsart. Die Leser werden hier auf Bd. 5. S. 175 fg. dieses Journals zurückgehen.

---

dem Ganzen fließende Modificationen, mit demselben überein; in Mehrerm hat er auf den Grund zurückzugehen versucht, wo Berthollet bei den Erscheinungen stehen geblieben ist. Es zeigt daher sehr wenig Sinn für Nationalehre und einen rechten Aberglauben an die Autorität fremder Gelehrten, wenn man an dem einen zu schätzen unterläßt, was man von dem andern enthusiastisch aufnimt. G.

1) Aus dem Journal des Mines Nro. 105. Prair. XIII. Vol. 18. P. 185 — 190.

Der Verfasser wiederholte das angegebene Verfahren und erhielt ebenfalls das dreifache Rhodiumsalz, welches ihm, bis auf geringe Abweichungen, alle von Wollaston angegebene Eigenschaften zeigte.

Die Krystalle des natrischen Rhodiumsalzes, welche W. von rhomboidaler Form fand, zeigten sich C = D. bei seinen Versuchen immer unter der Gestalt von Octaëdern.

Gießt man in die Auflösung dieser Krystalle hydrothionsaures Ammonium, so entsteht im ersten Augenblick in der That kein Niederschlag. Wartet man aber einige Stunden, oder, noch besser, wendet man Wärme an, so setzt sich eine flockige braune Substanz in reichlicher Menge ab, die dem Verf. bloß geschwefeltes Rhodium zu seyn geschienen hat. Salpetersäure greift sie an und giebt eine braune Auflösung, die aber, auf Hinzufügung von etwas Salzsäure, vermittelst anhaltendem Sieden die schöne rothe Farbe annimt, die ihr eigenthümlich ist. Die übrigen Eigenschaften fand C = D. ganz nach Wollaston's Angabe.

Die Krystalle besitzen eine schön rothe Farbe; sie schmelzen bei sehr gelinder Wärme in ihrem Krystallisationswasser; an der Luft verwittern sie mit der Zeit und lassen ein dunkelrosenrothes, etwas violettes Pulver zurück. Vor dem Löthrohr erhitzt, verwandeln sie sich in ein schwarzes Pulver, welches in sehr starker Hitze metallischen Glanz annimt. Das Metall kommt nicht zum Fluß; eine kleine Menge Schwefel aber macht es schmelzbar. Setzt man das Korn für sich lange Zeit der Hitze aus, so läßt es seinen Schwefel fahren, verliert seine Form und wird unschmelzbar. Es ist dann sehr spröde.

Die Auflösung der Krystalle gleicht in ihrer Farbe einer Coccionelltinctur. Die kohlensauren Alkalien bewirken darin keinen Niederschlag; eben so wenig die blausauren. Die kaustischen zersetzen sie und fällen einen Antheil Oxyd, das um so dunkler gelb ist, je mehr des Alkali ist. Das Oxyd löst sich in den feuerbeständigen kaustischen Alkalien sehr gut auf, und ertheilt ihnen eine gelbe Farbe. Salzsaures Ammonium endlich bewirkt in jener Auflösung kein Präcipitat; thut man zu dem Gemisch sodann eine Platinauflösung, so erfolgt ein gelber Niederschlag von dreifachem Salze, wogegen dieser roth seyn würde, wenn jenes Metall Iridium wäre. Von diesem letztern Metall kann man das Rhodium auch dadurch unterscheiden, daß die schwefelige Säure die Eigenschaft besitzt, die rothen, grünen und blauen Auflösungen des Iridium zu entfärben, während sie in der Rhodiumauflösung keine merkliche Veränderung bewirkt.

Ein Irrthum hinderte Herrn Collet-Descotils, das in der oben erwähnten Abhandlung Wollaston's beschriebene Verfahren weiter zu verfolgen, und nöthigte ihn das in Bd. 4. S. 222 dies. Journ. mitgetheilte anzuwenden. Er that demnach zu dem spirituösen Auszuge blausaures Natron, welches einen grünlich-braunen Niederschlag bildete. Dieser wurde auf ein Filter gesammelt und hierauf in einem Tiegel roth geglühet. Salpetersäure, womit nachher der geglühete Rückstand behandelt wurde, lösete nur einen Theil davon auf, und die Auflösung gab mit Salmiak einen Niederschlag, der dem mit Platin erhaltenen gleichte, nur ein wenig auflöslicher zu seyn schien. Nachdem dieser Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit

geschieden, und wieder in Wasser aufgelöst worden, gab er durch zugesetztes grünes schwefelsaures Eisen, nach zwei oder drei Tagen, einen nicht sehr beträglichen schwarzgrauen, matt metallisch glänzenden, Niederschlag.

Der von der Salpetersäure unaufgelöst gelassene Antheil des geglüheten blausauren Niederschlages wurde in Salpetersalzsäure ohne Rückstand aufgelöst. Die Auflösung gab mit grünem Eisenvitriol keinen solchen Niederschlag, als der oben erwähnte, der folgenden Versuchen unterworfen wurde.

Ein Theil desselben wurde vor dem Löthrohre erhitzt: er nahm einen sehr starken Metallglanz an, schmolz aber nicht; um zu verhindern, daß er nicht von dem Luftstrome fortgerissen würde, war er der Hitze mitten in einem Boraxkügelchen ausgesetzt worden. Letzteres nahm eine gelbliche Farbe an, wie es von Eisen erhält. Ein wenig Schwefel machte das Metall sehr leichtflüssig. In diesem Zustande lange Zeit für sich erhitzt, verlor es seinen Schwefel und wurde wieder fest; jetzt war es dehnbar.

Ein anderer Theil wurde in reiner Salpetersäure aufgelöst, die davon eine hellbraune Farbe erhielt; durch Abdampfen bis zur Trockne blieb ein röthlichbrauner Rückstand, den Salpetersäure etwas schwierig wieder auflöste. Diese Auflösung, von der man die überschüssige Säure größten Theils hatte verdunsten lassen, gab mit Salmiak gar keinen Niederschlag. Durch blausaures Natron wurde sie grünlich gelb gefällt, und grünes schwefelsaures Eisen bewirkte darin einen metallischen Satz. Man sieht, daß diese Eigenschaften von Wallaston als dem Palladium zukommende angegeben sind, und man muß, sagt

der Verf., mit ihm schließen, daß diese Substanz ein eigenthümliches Metall sey.

Der Verfasser macht noch darauf aufmerksam, daß der durch das salzsaure Ammonium gebildete Niederschlag, aus welchem er das Palladium erhielt, zum großen Theil aus Platin zu bestehen schien, das nur durch eine besondere Ursache, die er noch nicht ausmitteln können, habe Anfangs von dem blausauren Kali gefället und nachher von Salpetersäure aufgelöst werden können. Er verspricht, was ihm die Verfolgung seiner Versuche Merkwürdiges darbieten wird, mitzutheilen; so wie auch über das Osmium, wovon er jetzt nur bemerkt, daß er einige von Tennant's Versuchen mit Erfolg wiederholt habe. [2])

2) Herr Prof. Trommsdorf schreibt mir: „Diesen Winter habe ich rohe Platina ebenfalls zu einem Gegenstande meiner Untersuchung gemacht, und mit Vergnügen melde ich Ihnen, daß ich mich von der Existenz des Osmium, Iridium, Rhodium und Palladium überzeugt habe. Ich habe diese Substanzen sämmtlich dargestellt, zwar nicht in bedeutender Menge, aber doch in einer solchen, um ihre Eigenthümlichkeiten zu bemerken. Ich lasse es übrigens dahin gestellt seyn, ob alle diese Stoffe wirklich neue Metalle, oder als Legirungen verschiedener anzusehen, sind; aber so viel glaube ich gefunden zu haben, daß die französischen Chemiker das Osmium und Iridium nicht gehörig unterschieden haben. Tennant's und Wollaston's Arbeiten sind genau; ich habe alle Erscheinungen gesehen, die sie beschrieben haben. So langwierig diese Arbeit war, so viel hat sie mir Vergnügen gewährt; denn die Erscheinungen sind sehr überraschend, und sobald ich eine bedeutende Menge Platina erhalten habe, werde ich die Arbeit von Neuem beginnen, und die einzelnen Substanzen ausführlicher untersuchen. Ich kann daher meine jetzige Untersuchung bloß als eine vorläufige aufstellen, und werde sie Bd. 14. St. 2, meines Journals der Pharmacie bekannt machen.“ G.

II.

Beobachtungen über die Verbindung des Spießglanzes mit Zinn.

Von Thenard.

Uebersetzt [1]) von A. F. Gehlen.

Auf die Beobachtung, die ich eben mittheilen will, wurde ich vor ungefähr einem Jahre bei Untersuchung einer Legirung geleitet, die man in den Handel bringen wollte, und der man mit Unrecht so vorzügliche Eigenschaften zuschrieb, daß man sie in vieler Hinsicht hätte an die Stelle des Silbers setzen können.

Man gab sie für sehr dehnbar aus, vorzüglich aber prieß man ihre Unveränderlichkeit. Dem Ansehen nach urtheilte ich, daß sie viel Zinn enthalten müsse; und da der Preis mäßig war, so muthmaßte ich, daß darin auch Spießglanz und, bis auf einen gewissen Punkt, Zink und Blei vorhanden seyn mögte. Daher behandelte ich 100 Theile davon mit Salpetersäure, welche sie gleich mit heftigem Aufbrausen angrif und in ein weißes Pulver verwandelte. Nach halbstündigem Sieden filtrirte ich die Flüssigkeit

1) Aus den Annales de Chimie. No. 165. Fructid. XIII. T. LV. P. 276 — 281.

sigkeit ab und prüfte sie mit kohlensaurem Kali, Schwefelsäure und hydrothionsauren Verbindungen.

Da alle diese Reagentien mir keinen metallischen Gehalt darin anzeigten, so hielt ich es für sehr wahrscheinlich, daß diese Legirung bloß aus Zinn und Spießglanz bestehen mögte. Um mir darüber Gewißheit zu verschaffen, löste ich das, aus derselben durch die Salpetersäure gebildete, weiße Pulver in Salzsäure auf, concentrirte die Auflösung und verdünnte sie mit Wasser. Es entstand, wie ich vorhergesehen, ein reichlicher Niederschlag; als ich aber die Flüssigkeit den Tag über sich setzen lassen, so fand ich in der nachher abgegossenen, fast keinen größern Metallgehalt als in der vorigen: Ammonium trübte sie kaum, und hydrothionsaures Kali färbte sie schwach gelb. Obgleich ich den Versuch mit vieler Sorgfalt angestellt hatte, so konnte ich doch in dies so sonderbare Resultat kein Zutrauen setzen; aber bei der Wiederholung fand ich, daß ich mich nicht getäuscht hatte. Was sollte ich daraus schließen? Sahe ich bloß auf die bis jetzt bekannten Eigenschaften des Spießglanz- und Zinnoxydes, so mußte ich die untersuchte Substanz für bloßes Spießglanz halten. Sie war indessen merklich dehnbar und mußte mithin noch ein anderes Metall enthalten. Alles bewog mich, dieses für Zinn zu halten, und in der That brachte ich aus Zinn und Spießglanz eine Legirung zu Stande, die gänzlich die Eigenschaften der erwähnten besaß. Vier Theile Zinn und ein Theil Spießglanz geben eine sehr dehnbare; bei gleichen Theilen beider besitzt die Legirung auch noch eine gewisse Dehnbarkeit. Enthält aber das Zinn einige Hundertel Blei, so wird die Legirung bei beiden Verhältnissen

sehr spröde. *) Die Legirungen, die in Verhältnissen zusammengesetzt sind, welche zwischen die erwähnten fallen, besitzen Eigenschaften, die den Mengen von Zinn und Spießglanz, woraus sie bestehen, entsprechen. Nicht alle werden aus ihrer Auflösung in Salpetersalzsäure vollständig durch Wasser gefället. Es giebt darin nothwendig Grenzen; diese sind aber sehr entfernt. Es ist, damit jener Fall Statt finde, ein Gehalt von $\frac{1}{3}$ des Gewichts Spießglanz zureichend, besonders wenn die überschüssige Säure größten Theils durch Verdunsten ausgetrieben worden. Ich muß indessen bemerken, daß die Fällung bei vorwaltendem Spießglanz (Zinn?) nur erst nach Verlauf von 24 Stunden vollständig geschieht, denn dann sondern sich die letzten Antheile, die eine Verbindung beider Oxyde mit Salzsäure sind, nur nach und nach ab.

Dies ist indessen nicht das einzige Beispiel, das wir von einer Verbindung von Oxyden haben. Man darf nicht daran zweifeln, daß das Zinnoxyd mit dem Bleioxyd eine solche Verbindung eingehe: denn wenn man eine Legirung von 3 — 4 Theilen Blei mit 1 Theil Zinn der Calcination aussetzt, so verbrennt es alsbald nach Art eines Pyrophors, und verwandelt sich plötzlich in Oxyd; während das weit brennbarere Zinn, als das Blei, weit entfernt, jene Erscheinung zu zeigen, sich, selbst wenn man seine Berührungsfläche mit der Luft vergrößert, nur in langer Zeit erst in Asche verwandelt. Ich habe viele andere Ver-

2) Hierin liegt vielleicht der Grund der bisherigen Angaben über die Beschaffenheit der Zinnspießglanz-Legirung. G.

suche angestellt, um zu erfahren, ob das Spießglanzoxyd auch auf andere Oxyde eine solche Wirkung äußere, wie auf das Zinnoxyd. Ich glaube, mich überzeugt zu haben, daß allein letzteres von dem Spießglanzoxyde bei der Fällung mit niedergerissen werde; und daß das Bismuthoxyd kein einziges mit sich fälle, selbst das Zinnoxyd nicht.

Nachdem ich durch die Zusammensetzung den Beweis erhalten hatte, daß meine Legirung aus Zinn und Spießglanz bestehe, so hatte ich die Mittel aufzusuchen, wodurch man die Analyse derselben bewirken, und ihre Bestandtheile abgesondert darstellen könnte. Zuerst wandte ich Salzsäure an, die das Zinn gut auflöst und das Spießglanz nicht angreift. Sie wirkte auf die Legirung fast gar nicht, und außerdem fand ich in dem aufgelösten Antheile auch Spießglanz. [3]) Ich versuchte hierauf den Schwefelwasserstoff, von dem ich wußte, daß er das salzsaure Spießglanz leicht, und das sehr oxydirte salzsaure Zinn nur schwer fälle. Dies Mittel hatte aber keinen bessern Erfolg, als ersteres: die Flüssigkeit gerann und verstattete mir nicht das Zinnsalz abgesondert zu erhalten; auch war die Scheidung weit von Genauigkeit entfernt. Eben so versuchte ich, aber stets vergebens, das Spießglanz durch starke Erhitzung der Legirung in verschlossenen Gefäßen zu verflüchtigen. [4]) Endlich behandelte ich die Legirung mit

3) Auch reines Spießglanz wird, gegen die gewöhnliche Meinung, von Salzsäure angegriffen. G.

4) Man vergleiche hier das in oben befindlicher Abhandl. Proust's über die Flüchtigkeit des Spießglanzes Gesagte. G.

Salpetersalzsäure und versetzte auf diese Weise beide Muriate in den höchstoxydirten Zustand. Ich destillirte die Auflösung aus einer Retorte, mit der Sorgfalt, sie stets umzuschütteln, um die Stöße, besonders gegen das Ende der Destillation, zu vermeiden. Das Feuer trieb ich so weit daß der Boden der Retorte glühte. So erhielt ich merklich alles salzsaure Zinn; das salzsaure Spießglanz, welches im sehr oxydirten Zustande nicht flüchtig ist, blieb in der Retorte zurück, nur eine kleine Menge desselben war übergegangen, denn das salzsaure Zinn trübte sich kaum auf den Zusatz von Wasser. Obgleich dieses Verfahren zur Scheidung des Zinn- und Spießglanzoxydes nicht strenge genau ist, so halte ich es doch für das beste, welches man anwenden kann, und ich glaube, daß es tauglich genug ist, um einige Hundertel Zinn anzuzeigen, die das Spießglanz enthalten, oder einige Hundertel Spießglanz, die man im Zinn antreffen könnte. [5])

Die Folgerungen, die man aus dieser neuen Thatsache ziehen könnte, die wichtig genug ist, um die Aufmerksamkeit der Chemiker zu verdienen, sind einleuchtend. Ist es wol gewiß, daß die Spießglanzerze kein Zinn enthalten, und umgekehrt? Gewiß nicht, da die bisher zur Scheidung dieser beiden Metalle angewandten Mittel, nicht genau sind. Ich habe bereits das Schwefelspießglanz auf Zinn untersucht, aber keine Spur davon gefunden. Die andern Spießglanzerze, so wie die Zinnerze habe ich in-

5) Ein Scheidungsmittel, das einfachste und sicherste vielleicht, scheint Herr Thenard vergessen zu haben, nämlich die Fällung des Spießglanzes durch regulinisches Zinn aus der mindest oxydirten Auflösung. G.

dessen noch nicht geprüft. Diese Arbeit scheint mir sehr nützlich zu seyn, und könnte vielleicht interessante Resultate gewähren.

III.

Einige Bemerkungen über die Scheidung des Zinks und Kupfers.

Von C. Roloff.

1. Eine Auflösung von 0,98 Zink und 0,02 Kupfer in reiner Salpetersäure wurde in einem verschlossenen Glase mit einer verdünnten kaustischen Kalilauge, die das Kalkwasser nicht im geringsten trübte, unter beständigem Schütteln so lange versetzt, bis das Kali stark vorschmeckte. Die abfiltrirte Flüssigkeit war ungefärbt; nach Sättigung mit Schwefelsäure reagirten Schwefelwasserstoff und blausaures Kali nicht darauf; kohlensaures Kali bewirkte nur einen geringen Niederschlag. Der im Filter verbliebene Rückstand hatte eine grünlichweiße Farbe, und gab theils hierdurch, theils durch seine Menge, die nicht erfolgte Zerlegung zu erkennen.

2. Eine Auflösung von Messing in reiner Salpetersäure gab mir bei der Behandlung mit derselben Kalilauge einen ganz gleichen Erfolg. Der Rückstand auf dem Filter war hell seladongrün.

Diese Versuche wurden mit der größten Genauigkeit wiederholt, und dieselben Resultate erhalten. Da ich aber

eher in diese als in Vauquelin's Angaben [1]) ein Mißtrauen setzen zu müssen glaubte, so suchte ich den erzählten, von dem seinigen abweichenden, Erfolg in der Schwäche der Kalilauge, welche ich zu meinen Versuchen angewandt hatte, und wiederholte sie daher mit einer stärkern.

3. Eine salpetersaure Messingauflösung wurde, unter Beobachtung der von Herrn Vauquelin angegebenen Vorsichtsregeln, durch eine, den vierten Theil trocknes Kali enthaltende, Lauge, die ich gänzlich von Kohlensäure frei gefunden hatte, zersetzt. Die nach anhaltendem Schütteln abfiltrirte, wie ätzendes Kali schmeckende und reagirende, Flüssigkeit hatte eine Lilasfarbe angenommen, und gab, nach Sättigung mit Schwefelsäure, mit Schwefelwasserstoff starke Anzeigen auf Kupfer; blausaures Kali bewirkte einen hellbraunen Niederschlag, und kohlensaures Kali fällete ein etwas grünliches Zinkoxyd.

Da die abfiltrirte Kalilauge außer Zinkoxyd auch noch Kupferoxyd enthielt, und nach Herrn Vauquelin's Angabe nicht sowohl das ätzende Kali, als vielmehr eine kleine, während der Auflösung des Messings in Salpetersäure gebildete, Portion Ammonium diese Auflösung bewirkt, so wurde

4. eine salpetersaure Auflösung von reinem Kupfer durch eine, der in den genannten Versuchen an Mächtigkeit gleiche, gänzlich kohlensäurefreie Kalilauge zersetzt und schnell geschüttelt. Die abfiltrirte, ätzendes Kali im Ueberschusse enthaltende, Flüssigkeit hatte ebenfalls eine Lilas-

1) S. Scherer's allg. Journ. der Chem. Bd. 3. S. 336 u. f.

farbe angenommen und gab durch Prüfung mit Schwefelwasserstoff und blausaurem Kali den Kupfergehalt deutlich zu erkennen. Durch diesen Versuch wurde gegen die gewöhnlichen Angaben bewiesen, daß Kupfer zum Theil auch in gänzlich kohlensäureleerem Kali auflöslich ist, wenn es nur frisch niedergeschlagen mit letzterm in Berührung gebracht wird.

5. Um mich zu überzeugen, ob auch alles Zinkoxyd von dem (in 3.) auf dem Filter gebliebenen Eisenoxyde geschieden sey, löste ich es in Schwefelsäure auf und fällte aus der Auflösung das Kupfer durch metallisches Eisen gänzlich. Die schwefelsaure Eisenoxydul-Auflösung wurde darauf abfiltrirt, durch Kochen mit etwas Salpetersäure zu höherer Oxydation gebracht und nach dem Erkalten durch ätzendes, im Ueberschusse zugegossenes, Ammonium zersetzt, mit demselben stark geschüttelt und nachher das Eisenoxyd durchs Filter von der ammoniischen Flüssigkeit getrennt. Letztere, mit Salpetersäure übersetzt und dann genau mit kohlensaurem Kali gesättigt, ließ kohlensaures Zinkoxyd fallen. Durch diese Versuche, welche zu mehrerer Sicherheit wiederholt wurden, glaube ich die keinesweges vollkommene Abscheidung des Zinkes vom Kupfer vermittelst ätzendem Kali dargethan zu haben. [2])

Herr Vauquelin bemerkt zwar, daß die blaue Farbe in obigem Falle durch gelindes Erhitzen, das nicht bis zum Sieden gehen dürfe, weil sonst Zinkoxyd niederfalle, verschwinde. Ich konnte dieses aber nicht bemerken, als ich mit

2) Auch Herr Dr. Richter hat diese Methode unzulänglich gefunden. G.

einem, dem in 3. ähnlichen, Gemenge nach dieser Angabe verfuhr, sondern die überstehende Flüssigkeit blieb blau. Selbst als ich ein anderes solches Gemisch sieden ließ, hatte die Flüssigkeit doch eine Lilasfarbe behalten.

6. Um die Auflöslichkeit des Kupfer- und Zinkoxyds in kohlensaurem Kali zu untersuchen, wurden salpetersaure Auflösungen der genannten Metalle durch überschüssig zugesetztes kohlensaures Kali zersetzt. Das ausgeschiedene Kupferoxyd löste sich nach kurzem Schütteln mit einer schönen blauen Farbe auf; allein vom Zinnoxyde war, wie die Untersuchung der abfiltrirten kalischen Flüssigkeit bewies, nichts aufgelöst.

Auf diese Resultate gestützt glaubte ich, das Messing durch kohlensaures Kali zerlegen zu können. Es wurde deshalb eine salpetersaure Messingauflösung durch kohlensaures Kali in großem Uebermaße zersetzt und damit schnell und anhaltend geschüttelt: die Flüssigkeit wurde bald sapphirblau gefärbt. Der durch ein Filter abgesonderte Niederschlag besaß aber, nach vollkommener Aussüßung, immer noch eine bläuliche Farbe und wurde daher, noch naß, abermals mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Kali übergossen und anhaltend geschüttelt, wiederum filtrirt und der Niederschlag ausgewaschen. Das abfiltrirte kohlensaure Kali war zwar wieder, jedoch weniger als vorher, blau gefärbt, allein der Niederschlag hatte immer noch eine bläuliche Farbe, die er auch nach mehrmahliger Wiederholung dieses Verfahrens nicht verlor, obgleich das abfiltrirte kohlensaure Kali zuletzt nicht mehr blau gefärbt wurde. Die Verwandtschaft dieser beiden

Oxyde gegen einander scheint also die Wirkung des kohlensauren, wie oben die des ätzenden auf einen gewissen Punct zu beschränken.

Herr Vauquelin giebt außer der oben angeführten Zerlegungsmethode des Messings noch eine andere, durch Auflösung desselben in concentrirter Schwefelsäure u. s. w., an 3). Diese scheint zwar weniger umständlich, und wie Vauquelin anführt, directer zu seyn, hat jedoch das Unangenehme, daß sich das Messing in der concentrirten Schwefelsäure auch durch Kochen nicht klar auflöst, sondern sich als ein graues Pulver auf den Boden des Gefäßes setzt, das sich selbst beim starken Kochen mit dem zwanzigfachen Gewichte Wasser nicht ganz vollkommen auflöste, sondern einen schwarzbraunen Rückstand zurückließ. Auch scheint es mir, als werde das Kupfer durch Zink — ich wandte eine Stange von reinem Zinke an — nicht so vollkommen metallisch niedergeschlagen, als durch Eisen.

Dizé giebt ebenfalls zwei Verfahrensarten 4) an, das Messing zu zerlegen, woran er selbst die Unvollkommenheiten bemerkt hat, indem die eine äußerst langweilig ist, und bei der andern leicht Verunreinigung des mit Blei gefällten Kupfers durch letzteres eintritt, was eine neue Auflösung rc. nöthig macht.

Unter diesen Umständen suchte ich eine andere Zerlegungsmethode des Messings, die mit den wenigsten Umständen ein sicheres Resultat gewährte.

3) S. a. angef. O. S. 339.

4) S. a. a. O. S. 340 u. f.

7. Eine Quantität Messing wurde in reiner Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung mit einer hinlänglichen Menge Schwefelsäure versetzt und zur Verjagung der Salpetersäure bis zur Trockne abgedampft. Aus dem in Wasser aufgelösten, noch mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzten, Rückstande wurde das Kupfer durch ein blankes Eisen, in Digestionswärme, metallisch gefället. Die vom Kupfer geschiedene grünliche, Eisen und Zink haltende, Flüssigkeit wurde mit etwas Salpetersäure gekocht, bis die Auflösung nach entstandener Trübung wieder klar geworden, und durch das vollkommene Eisenoxyd eine gelbbraune Farbe angenommen hatte, hierauf mit ätzendem Ammonium im Ueberschuß versetzt, das niedergeschlagene Eisenoxyd durchs Filter abgesondert, und noch mit etwas Ammonium nachgewaschen. Das erhaltene Zinkammonium wurde mit Schwefelsäure übersetzt, und alsdann durch kohlensaures Kali das Zinkoxyd niedergeschlagen. Man muß hierbei vorsichtig seyn, daß man mit dem Zusetzen des kohlensauren Kali aufhört, sobald als die Fällung beendigt ist, weil sonst wieder etwas Ammonium frei werden und Auflösung eines Antheils Zinkoxydes veranlassen würde. Das Kupfer geradezu aus der salpetersauren Auflösung zu fällen, geht nicht, weil sich Eisenoxyd niederschlägt. Man muß daher den angeführten Weg einschlagen.

IV.

Einige Bemerkungen über das Zinkammonium.

Von C. Roloff.

Die vorhin beschriebenen Versuche machten mich auch auf das Zinkammonium aufmerksam und veranlaßten mich zu einigen Versuchen damit.

Brugnatelli, der sich mit demselben beschäftigt hat, sagt: [1]) es würde durch Salzsäure zersetzt, späterhin aber, [2]) es würde durch Säuren nicht zersetzt, wovon Lassone wieder das Gegentheil behauptet.

1. Durch Niederschlagen aus reinem schwefelsauren Zinke mit ätzendem Ammonium erhielt ich ein vollkommen kohlensäureleeres Zinkoxyd, welches, gut ausgesüßt und noch feucht, in ätzendem Ammonium bis zur Sättigung desselben aufgelöst wurde. Das so erhaltene Zinkammonium war wasserhell und ungefärbt. — Eben so wurde kohlensaures Zinkammonium, durch Auflösung von frischgefälletem kohlensaurem Zinkoxyd in kohlensaurem Ammonium, dargestellt. Es besaß dieselbe äußere Beschaffenheit.

Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure zersetzen das kohlensäureleere Zinkammonium, wenn nur so viel von

1) Scherer's allgem. Journ. der Chem. Bd. 2. S. 217.
2) S. a. a. O. Bd. 3. S. 713.

denselben zugesetzt wurde, als zur Sättigung des Ammonium nöthig war. Wurde mehr Säure hinzugesetzt, so lößte sich der Niederschlag wieder auf, und konnte nun durch kohlensaures Kali wieder abgeschieden werden. Allein auch von diesem darf, aus dem im vorigen Aufsatze angegebenen Grunde, nicht zu viel zugesetzt werden. — Gegen das kohlensaure Zinkammonium verhielten sich die genannten Säuren auf gleiche Weise. Nur Salzsäure schien so wohl aus diesem wie aus jenem nicht so viel Niederschlag zu fällen, als Salpeter- und Schwefelsäure.

Daß Brugnatelli die Unzersetzbarkeit des Zinkammonium durch Säuren behauptet, kommt, glaube ich, daher, daß derselbe zur Bereitung desselben auf trocknem Wege dargestelltes Zinkoxyd angewendet hat. Denn als ich ebenfalls durch Glühen erhaltenes kohlensäureleeres Zinkoxyd in Ammonium auflösen wollte, bemerkte ich, daß dieses nur sehr wenig davon aufnahm, und bei Zusetzung von Säuren keinen Niederschlag gab, der aber merklicher wurde, als zur jetzt überschüssig zugesetzten Säure, kohlensaures Kali gethan wurde. Es scheint mir überhaupt bei Bestimmung der Auflöslichkeit der Metalloxyde auf den Umstand noch nicht gehörig Rücksicht genommen zu seyn, ob diese frisch niedergeschlagen und noch feucht, oder getrocknet und gar geglühet, angewendet werden; da doch die Resultate demnach ganz verschieden ausfallen.

3. Um zu untersuchen, ob jene in 2. erhaltene Niederschläge auch reine Oxyde, oder ob sie vielmehr dreifache Verbindungen aus Zinkoxyd, Ammonium und der angewandten Säure wären, so wurde der durch Schwefel-

säure erhaltene Niederschlag ausgewaschen, und ein Theil davon in Salpetersäure aufgelöst, der andere mit ätzendem Kali gerieben. Bei letzterm entdeckte übergehaltene Salzsäure noch etwas anhängendes Ammonium, in ersterm salpetersaurer Baryt nicht die geringste Spur von Schwefelsäure.

4. Blausaures Kali brachte in beiderlei Zinkammonium keinen gelblichen, wie Brugnatelli angiebt, sondern einen weißen Niederschlag hervor.

5. Schwefelammonium schlug aus beiden gelbes geschwefeltes Zinkoxyd nieder.

6. Galläpfeltinktur gab mit beiden gelbe Niederschläge, die beim Auswaschen schmutzig braun wurden. In warmem Wasser aufgelöst, färbten sie eine Eisenauflösung schwarz, ohne eine Leimauflösung zu verändern.

7. Deutliche Krystalle wollten durch freiwilliges Verdunsten des in 2. erhaltenen Zinkammonium nicht anschießen. Beide wurden bald, jedoch das kohlensaure früher, mit einer weißen Haut belegt, und trockneten zu einer pulverförmigen Masse ein, in der ich auch durch die Lupe keine Krystalle erkennen konnte, in welcher aber doch übergehaltene Salzsäure verdunstendes Ammonium anzeigte. Im Wasser löste sich dieser Rückstand nicht wieder klar auf.

18.
Beiträge zur Chemie der Pflanzen und ihrer Producte.

I.
Ueber die chemische Beschaffenheit des brandigen Weitzen.

Eine am 30. Vendem. 12. im National-Institut von Fourcroy und Vauquelin gelesene Abhandlung, im Auszuge

von Fourcroy

Uebersetzt [1]) von A. F. Gehlen.

Der Brand des Weitzens hat bereits mehrere Chemiker beschäftigt. Parmentier fand darin eine stinkende, fette, kohlige Substanz. Cornette erkannte auch die ölige Natur desselben. Herr Girod-Chantrans gab darin

1) Aus dem Annales du Muséum. T. VI. P. 332 — 336. De la nature chimique du Blé carié. Vergl. die vorläufige Anzeige Bd. 3 S. 456 d. Journ.

auch noch die Existenz einer freien und gebundenen Säure an, die er für eine besondere hielt.

Durch diese letztere, gegen das Ende des Jahres 12 von ihrem Urheber im Institut angezeigte, Entdeckung wurden wir, Herr Vauquelin und ich, veranlaßt, uns einer tiefern Untersuchung dieser entarteten vegetabilischen Substanz zu widmen.

Bekanntlich ist der Brand wirklich eine Abartung des Samenkorns; da man unter der Oberhaut desselben statt der mehligen Substanz einen schwarzen, fetten, stinkenden Staub antrifft, dessen ausgezeichnetster und gefährlichster Character der ist, sich an andere Körner zu hängen und sie fähig zu machen, ebenfals brandige Samen hervorzubringen. Man weiß auch, daß das Waschen mit Kalk und Alkalien das sicherste Mittel ist, um der ansteckenden Eigenschaft vorzubeugen, und die Wiedererzeugung dieser Krankheit zu verhindern, wie sie ohne jenes Verfahren stets erfolgt, daher es auch jetzt von allen unterrichteten Landwirthen geschieht.

Der Brand, den wir untersuchten, wurde uns von Herrn Girod = Chantrans, dessen Eifer für das Fortschreiten der Wissenschaften und aufgeklärte Liebe für die Naturgeschichte man kennt, mitgetheilt.

Nach Zerstampfung in einem Kieselmörser und Absonderung von der Samenhaut wurde er mit Alkohol heiß digerirt, dem er eine grünlichgelbe Farbe, jedoch keine saure Beschaffenheit, mittheilte. Letzterer hinterließ ungefähr 0,01 einer dunkelgrünen öligen Substanz, die dick wie Butter und scharf, wie rahziges Fett, war. Aether schied daraus das nämliche Oel.

Nach dieser Behandlung mit Alkohol hatte der Brand noch seine fettige Beschaffenheit beim Anfühlen und den ihm eigenthümlichen Fischgeruch. Mit dem fünffachen Gewicht siedenden Wassers ausgelaugt, theilte er diesem eine braunrothe Farbe, einen stinkenden Geruch, eine seifenhafte Beschaffenheit und sehr deutliche Anzeigen auf Säure mit, die durch verschiedene gegenwirkende Mittel als Phosphorsäure erkannt wurde.

Wurde der reine, noch nicht mit Alkohol behandelte, Brand mit siedendem destillirtem Wasser ausgelaugt, so gab diese, merklich saure, Flüssigkeit durch Sättigung mit Kali einen Niederschlag von thierischer Substanz, mit krystallisirtem phosphorsaurem Ammoniumtalk gemengt, und alle Anzeigen der Gegenwart eines alkalisch-phosphorsauren Salzes. Diese Versuche bestättigten also das Daseyn von freier Phosphorsäure in dem Brande, die sich durch ihre Feuerbeständigkeit, ihre Nichtauflöslichkeit in Alkohol, ihre Auflöslichkeit in Wasser, ihre Fällung durch Kalkwasser ꝛc. zu erkennen gab.

Der wässerige Aufguß hielt, nach der Fällung mit Kali, eine stinkende thierische Substanz aufgelöst, die, in ihrer Farbe, ihrem Geruch und in den Erscheinungen bei ihrer Fällung durch verschiedene Reagentien, ganz derjenigen ähnlich war, die man in Wasser findet, worin man Mehlleim faulen lassen.

Nach der aufeinander folgenden Behandlung mit Alkohol und Wasser behielt der Brand des Weitzens immer noch seinen stinkenden Geruch sowohl, als das fettige Anfühlen zwischen den Fingern. Er wurde in freiem Feuer destillirt

destillirt und gab dadurch $\frac{1}{3}$ seines Gewichts mit saurem essigsauren Ammonium beladenen Wassers, nahe $\frac{1}{3}$ eines dunkelbraunen festen Oels, welches durch seine äußere Beschaffenheit, seine Consistenz und seine Fließbarkeit in gelinder Wärme, viele Aehnlichkeit mit dem Fettwachs besaß, und 0,23 einer Kohle, die durch Einäscherung 0,01 (des ursprünglichen Gewichts des Brandes) weißer Asche gab, wovon $\frac{3}{4}$ aus phosphorsaurem Talk und $\frac{1}{4}$ aus phosphorsaurem Kalk bestanden.

Wir untersuchten den Brand auch in Verbindung mit der ihn umgebenden Haut, zur Vergleichung mit demjenigen, der davon befreiet war; fanden aber keine so merkliche Verschiedenheit, daß man bei einer damit vorgenommenen Analyse jener Hülle einen bedeutenden Einfluß zuschreiben könnte.

Aus der Untersuchung, deren vorzüglichste Resultate hier eben mitgetheilt worden, haben wir gefolgert, daß der Brand des Weitzens enthalte:

1. ein grünes, butterartiges, stinkendes, scharfes, in heißem Alkohol und Aether auflösliches Oel, welches fast den 3ten Theil seines Gewichts ausmacht, und wovon die fettige Beschaffenheit des Brandes herrührt;

2. eine vegetabilisch-animalische Substanz, die in Wasser auflöslich, in Alkohol unauflöslich ist, und die meisten Metallsalze, so wie die Galläpfeltinktur, fället. Sie beträgt etwas weniger als $\frac{1}{4}$ des Gewichts des Brandes, und gleicht vollkommen derjenigen, die aus gefaultem Mehlleim entsteht.

3. eine Kohle, zu $\frac{1}{5}$ des Ganzen, welche die ganze Masse schwarz färbt, und die darin der Beweis, wie das Product, einer fauligen Zersetzung ist; eine Rolle, die sie auch in der Dammerde und in allen Ueberbleibseln gefaulter organischer Gemische spielt.

4. freie Phosphorsäure, die kaum mehr als 0,004 des Brandes beträgt, aber hinreicht, um ihm die Eigenschaft mitzutheilen, blaue Pflanzentincturen zu röthen;

5. Endlich phosphorsauren Ammoniumtalk und phosphorsauren Kalk, die nur einige Tausendtheile betragen.

Der Brand des Weitzens ist also nichts, als ein Rückstand von gefaultem Mehle, welcher, statt der Bestandtheile dieses letztern, nämlich Amylum, Kleber und zuckrigem Bestandtheil, nur eine Art von kohlig-öliger Substanz giebt, die einer Art Bitumen von thierischer oder vegetabilisch-thierischer Entstehung sehr ähnlich ist.

Wir erinnern hier, daß der durch Fäulniß zersetzte Kleber bei der Untersuchung uns Charactere zeigte, die denen des Brandes des Weitzens sehr ähnlich waren, und daß die Producte des einen mit denen des andern so sehr übereinstimmten, daß es in einigen Fällen schwer zu vermeiden seyn würde, sie mit einander zu verwechseln. Man muß große Uebung in chemischen Versuchen besitzen, um die geringen Abweichungen zu erkennen, die zwischen beiden gefaulten Substanzen Statt finden, weil diese Abweichungen nur in sehr feinen, mit Mühe wahrnehmbaren, Schattirungen bestehen.

Wie interessant die aus dieser Analyse gezogenen Resultate auch erscheinen mögen, so muß man doch gestehen,

daß es von der Kenntniß, die sie über die Natur des Brandes geben, noch weit ist bis zu der seiner Ursache und vorzüglich seiner ansteckenden Beschaffenheit, die durch so viele Erfahrungen dargethan ist, daß auch nicht der geringste Zweifel deshalb übrig bleibt; man muß selbst gestehen, daß diese Resultate, indem sie uns den Brand als den Rückstand des gefaulten Mehls zeigen, [2]) nicht gänzlich mit den Vorstellungen der ackerbauenden Physiker in Uebereinstimmung sind, welche diese Krankheit als das nothwendige Product der Ansteckung ansehen, da es eben so natürlich scheint, sie als von der fauligen Zersetzung herrührend anzusehen, die so gut von jedem andern Umstande, als von einem mitgetheilten Keime herkommen kann.

Jene Resultate führen uns auch noch auf den Gedanken, daß die Fäulniß, die nothwendig der Bildung des Brandes vorhergeht, in allen Fällen, sie möge nun von der Ansteckung herrühren, oder von selbst entstehen, vorzüglich den Kleber angreife und der Bildung des Amylum vorhergehe, sie selbst verhindere, da man sehr bestimmt weiß, daß letzteres, wovon in dem Brande des Weitzens keine Spur sich findet, durch die, den leimigen Bestandtheil so stark angreifende, Fäulniß keine Veränderung erleide.

2) Thun sie dies wol? Ist der Brand nicht vielmehr das Product einer abnormen vegetativen Thätigkeit, welche statt des Mehls jene Substanz hervorbringt, die durch chemische Analyse die angeführten Producte giebt? G.

II.

Einige Versuche mit dem Mutterkorn (seigle ergoté, secale cornutum).

Von Bonvoisin.

Uebersetzt [1]) von A. F. Gehlen.

Der Verfasser gedenkt der Untersuchungen des Abbé Tessier über das Mutterkorn [2]) (in seinem Werke über die Krankheiten des Getreides, worin er auch frühere Versuche und Meinungen über das Mutterkorn gesammelt hat): der darin ein riechendes Princip, gummiges Extract, einen färbenden violetten harzigen Bestandtheil, ein fettes fixes Oel, Ammonium, Kali, kohlensaures und brennbares Gas fand.

Der Verf. wiederholte die meisten Versuche Tessier's und stellte noch andere an, nicht sowohl um sich von der Natur der entferntern Bestandtheile des Mutterkorns zu überzeugen, sondern vorzüglich, um die individuellen Prin-

1) Im Auszuge aus der Bibliotheque Italienne, Vol. I. P. 93 — 109.

2) Eine große (ich brauche wol nicht hinzuzufügen, auswärtige) Regierung erließ neuerlichst einen Befehl an die Kreisämter: darüber zu wachen, daß von der schädlichen Pflanze, Mutterkorn genannt, nichts angebauet würde!

G.

cipe und die physischen Eigenschaften kennen zu lernen, die es für das Leben und Wohlseyn der Thiere gefährlich machen.

Das Mutterkorn ging, ganz oder zerstoßen, mit gleichviel oder doppelt so viel Wasser gemengt an die Luft gestellt, in weniger denn 24 Stunden, bei einer Temperatur von 15 — 18° R., in die faule Gährung, wobei ein auf die Oberfläche der Flüssigkeit sich erhebender Schaum entstand, und ein unerträglicher, von andern bekannten Uebelgerüchen verschiedener, Gestank ausdunstete. Der Verf. fing etwas von diesen Ausdünstungen auf und fand, daß sie aus Kohlenwasserstoff und Stickgas bestanden, die eine besondere, flüchtige, ölige Substanz aufgelöst hielten.

Nach 7 bis 8 Tagen hörte die Gährung gänzlich auf, aller unangenehme Geruch verschwand; und das Wasser, womit das unzerstoßene Mutterkorn infundirt worden, ließ einen weißen Satz fallen, den der Verf. noch besonders untersuchen wird. Während der fauligen Gährung grünte diese Flüssigkeit den Veilchensaft; nach Beendigung derselben aber geschah dies nicht mehr. Sie war geruchlos, und besaß bloß einen faden Geschmack.

Durch Destillation aus einer gläsernen Retorte, gab das Mutterkorn Phlegma, welches kohlensaures Ammonium enthielt, letzteres auch in concreter Gestalt, empyreumatisches Oel und viel Kohlenwasserstoffgas mit Ammonium verbunden. Die rückständige Kohle ließ sich schwer einäschern und gab eine kleine Menge kohlensaures Kali.

Aber diese Bestandtheile, wirft sich der Verf. ein, befinden sich ungefähr auch in andern Substanzen, die nicht giftig sind: worin liegt nun diese Eigenschaft bei dem Mut-

terkorn? Um über diese Frage, wenn sie nicht aufzulösen wäre, wenigstens eine wahrscheinliche Vermuthung fassen zu können, untersuchte er die Wirkung des Mutterkorns auf andere Substanzen.

Er mengte gleiche Theile gehacktes Kalbfleisch und Mutterkorn mit etwas Wasser. Zugleich that er eben so viel bloßes Fleisch in eine gleiche Menge Wasser. Nach 10 Stunden schäumte das erstere Gemenge und gab einen unerträglichen Geruch aus, während das zweite noch gar keine Veränderung zeigte. Nach 48 Stunden befand sich das mit dem Mutterkorn gemengte Fleisch in der stärksten Zersetzung, seine Fasern hingen kaum mehr zusammen und ließen sich durch Umrühren trennen. In diesem Zeitpunkt fing das reine Fleisch kaum an, einen übeln Geruch auszugeben.

Weitzenmehl, welches mit ganzem Mutterkorn und Wasser gemengt wurde, ging, anstatt in die saure Gährung, gleich in die faulige über und stieß ebenfalls einen stinkenden Geruch aus; nach zwei Tagen grünte das Gemenge den Veilchensaft.

Weinessig, der auf Mutterkorn gegossen wurde, verlor in drei Tagen seine Säure; nach dieser Zeit ging die Verderbniß an und den Morgen darauf grünte das Gemenge ebenfalls den Violensaft.

In Wasser, welches mit Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure stark angesäuert war, blieb das Mutterkorn acht bis zehn Tage, ohne irgend ein Zeichen von Verderbniß zu geben.

That man es in Wasser, dem gleich viel gepülverte

Chinarinde beigemengt worden, so hielt es sich auch, ohne zu verderben.

Alkohol sichert das Mutterkorn vollkommen vor Verderbniß. Thut man es unzerstoßen in Alkohol, so färbt sich dieser violet und nimt eine Substanz auf, die der Verfasser für eine wahre, aus Kali und Oel zusammengesetzte, Seife erkannt hat, und nach ihm kein Harz ist, wie Tessier und andere geglaubt haben; denn sie sey im Wasser vollkommen auflöslich und außerdem habe er sie durch Säuren in die angezeigten Bestandtheile zerlegt.

Diesen Versuchen und Beobachtungen zu Folge, sagt der Verf., scheint das Mutterkorn eine ähnliche Krankheit in dem Korn zu seyn, wie die sarcomatösen oder krebsartigen bei Thieren; und wie das Blut eines gesunden Menschen, wenn es einen gewissen Grad von Verderbniß erlitten, als Erregungsstoff pestartiger oder ansteckender Krankheiten dienen könne, so könne auch dieses entartete Korn als Ferment zur Verderbniß lebender thierischer Substanzen wirken, und, wie jenes, den trocknen Krebs hervorbringen. Man hätte in den neuesten Zeiten, viel zu übereilt, die Wirkung von Ansteckungsstoffen (levain) in der thierischen Oekonomie verleugnen wollen; er glaube, man würde darauf zurückkommen müssen, und er hätte viele Beobachtungen, die er einst mittheilen würde, und die vielleicht davon überzeugen oder darin bestärken würden, daß die Fermente vielen Antheil hätten, nicht bloß an der Erzeugung verschiedener Krankheiten, sondern auch an der Bildung verschiedener organischen Theile, sowohl vegetabilischer als thierischer. Für jetzt mache er nur bemerklich, daß, nächst den Versuchen Tessier's, die seinigen, welche an dem Mut-

terkorn die Fähigkeit bewiesen hätten, mehrere sowohl thierische als vegetabilische Substanzen zum Verderben zu bringen, uns noch mehr veranlaßten, an die giftige Eigenschaft des Mutterkorns zu glauben und an seine Fähigkeit, in Menschen und Thieren, die es im Brod und andern Nahrungsmitteln einige Zeit in hinreichender Menge genossen, den trocknen Krebs hervorzubringen.

Die Leser werden nun beurtheilen können, in wie weit diese Folgerungen in den Vordersätzen begründet sind, und die Meinung des Verfs. uns auf etwas mehr als verborgene Eigenschaften führt.

Er räth schließlich noch, dem obigen Versuch zu Folge, die China in den durch das Mutterkorn bewirkten krebsartigen Krankheiten, sowohl äußerlich als innerlich anzuwenden.

III.

Ueber die Wirkung des salzsauren Gas auf Terpentinöl und den sogenannten Kampher aus Terpentinöl.

von A. F. Gehlen. [1])

Herr Apothecker Kind, in Eutin, machte bei Bereitung des so genannten Liquor arthriticus Pottii, wozu er in einem Woulfschen Apparat, salzsaures Gas durch Terpentinöl treten ließ, die Bemerkung, daß letzteres einige

1) Vorgelesen in der Pharmaceutischen Gesellschaft bei der Feier ihres Stiftungstages, im Febr. 1805.

Zeit nach Beendigung des Prozesses zu einer krystallinischen Masse erstarrte, die sich nach ihm völlig wie Kampher verhielt.[2])

Herr Prof. Trommsdorff wiederholte und verfolgte diese Beobachtung.[3]) Er ließ in einem Woulfschen Apparat, wovon eine Flasche mit Terpentinöl, die zweite mit Wasser versehen war, durch ersteres das salzsaure Gas strömen, welches sich aus einem gleichen Gewicht Kochsalz durch die Hälfte concentrirter Schwefelsäure entwickelte. Das Oel ging zuerst in das Citronengelbe über, wurde dann trübe und es zeigten sich an den Seiten der Flasche einzelne röthliche, einem brandigen Oel ähnliche, Tröpfchen. Seine Farbe veränderte sich nun stärker, und ging in immer dunkler werdendes Rothbraun über, wobei jedoch das Oel klar blieb und sich stark erwärmte. Nach 24 Stunden war fast der größte Theil des Terpentinöls zu einer krystallinischen Masse geworden, über welcher sich eine dunkle braune Flüssigkeit befand.

Herr T. nahm jetzt einen Theil der krystallinischen Masse heraus, und preßte sie, um die anhängende Flüssigkeit zu entfernen, zwischen vielfachem Druckpapier, da denn eine weiße halbdurchsichtige Masse zurück blieb, die folgende Eigenschaften zeigte.

1. Sie besaß einen starken dem Kampher sehr ähnlichen Geruch, hatte aber doch einen Nebengeruch von Terpentin.

2) Trommsdorff's Journal der Pharmacie. Bd. 11. Heft 2. S. 132 — 134.

3) Ebendaselbst S. 135 — 144.

2. Sie verflüchtigte sich in einem silbernen Löffel über glühenden Kohlen mit starkem Kamphergeruch gänzlich.

3. Der Dampf ließ sich entzünden.

4. Sie schmolz in einem Gläschen bei gelinder Wärme und sublimirte sich vollkommen auf, wie der Kampher.

5. Sie löste sich leicht in Mandelöl auf; vollkommen auch, aber langsamer als der gewöhnliche Kampher, in Alkohol, woraus sie durch Wasser unverändert wieder gefällt wurde.

6. In concentrirter Salpetersäure löste sie sich, Anfangs ruhig, auf; nachher aber entwickelte sich Salpetergas und die Mischung erhitzte sich. Bei Verdünnung mit Wasser wurde die Auflösung getrübt; Kampher aber setzte sich nicht ab.

Herr T. glaubte, durch fortgesetzte Einwirkung des salzsauren Gas vielleicht eine noch größere Menge der krystallinischen Substanz gewinnen zu können, und ließ daher durch das in der Flasche zurück Gebliebene nach Wiederzusammensetzung des Apparats nochmals eine eben so große Menge salzsaures Gas durchströmen, und die Mischung nachher 24 Stunden stehen. Allein es war keine Vermehrung erfolgt, und die Masse schien vielmehr etwas zersetzt worden zu seyn, denn sie besaß nicht mehr einen so starken Kamphergeruch, wie zuvor.

Nachdem die krystallinische Masse durch Filtriren, und nachheriges mehrmahliges Pressen zwischen Druckpapier von der anhängenden öligen Flüssigkeit befreit worden, wurde sie wieder der oben erwähnten ähnlich. Um sie von einem doch noch damit innig verbundenen Theil Oel zu befreien, wurde sie aus einer Retorte sublimirt, wobei ein kohliger

Rückstand blieb. Das Sublimat, welches jetzt dem Kampher noch ähnlicher, aber doch von einem besondern Nebengeruche begleitet war, ließ sich nach Auflösung in Alkohol daraus durch Wasser nicht wie der Kampher fällen, sondern gab nur eine milchige Flüssigkeit. Durch Röthung des Laccmuspapiers von der Flüssigkeit, so wie durch den salzsauren Dunst, und die mit Grün gemischte Flamme beim Verbrennen der krystallinischen Substanz, gab sich ein Gehalt an Salzsäure zu erkennen, der sich aber durch Auswaschen der geriebenen Masse mit Wasser nicht gänzlich trennen ließ. Die trockne Masse wurde daher mit dem doppelten Gewicht kohlensauren Kalk zusammengerieben, sublimirt, und diese Arbeit wiederholt.

Die so behandelte Substanz hatte jetzt mit dem Kampher viel mehr Aehnlichkeit im Geruch, doch immer noch von einem besondern Nebengeruch begleitet; sie war etwas weicher wie der gewöhnliche Kampher, ihr Geruch und Geschmack auch nicht so durchdringend; in gelinder Wärme floß sie leicht wie Wasser und verflüchtigte sich ohne Rückstand; sie brannte, selbst auf dem Wasser schwimmend, mit einer starken rußigen Flamme; in ätzender Kalilauge war sie nicht auflöslich, in Terpentinöl, Mandelöl und Alkohol löste sie sich leicht auf und wurde durch Wasser aus letzterm wieder gefället; sie löste sich in rauchender Salpetersäure auf, ohne Erhitzung und bildete damit eine Art eines rothbraunen Oels, welches durch Zusatz von Wasser wieder zersetzt wurde. Sie verhielt sich demnach mit dem wahren Kampher ganz übereinstimmend.

Aus der zurückgebliebenen braunen Flüssigkeit, aus welcher sich jene Substanz abgesondert hatte, schied sich

nach einiger Zeit noch eine beträgtliche Krystallisation aus, welche, auf vorerwähnte Art behandelt, sich eben so verhielt. Die zuletzt übrigbleibende Flüssigkeit schien Hrn. Tr. eine Mischung von sehr concentrirter Salzsäure und halbzersetztem Terpentinöl zu seyn. Durch Destillation gab sie eine concentrirte Salzsäure mit einem dunkelgefärbtem Oel und in der Retorte blieb viel Kohle zurück. Der aus 8 Unzen Oel erhaltene Kampher betrug 2 Unzen und 1 Drachme.

Die neuesten Versuche über diesen Gegenstand wurden auf Veranlassung der Pharmaceutischen Gesellschaft zu Paris von den Mitgliedern derselben, den Herren Cluzel, Chomet und Boullay angestellt. 4) Sie legten sich dabei folgende Fragen vor:

1. Bestimmt das salzsaure Gas gegenseitige Einwirkung der Bestandtheile des Terpentinöls, so daß ihr Verhältniß geändert und dadurch Kampher erzeugt wird; oder schränkt seine Wirkung sich darauf ein, diesen, der vielleicht unmittelbarer Bestandtheil des Oels und damit nur verbunden ist, abzusondern?

2. Wie groß ist die Menge des erhaltenen Kamphers?

3. Wird durch eine größere Menge salzsaures Gas, als Herr Kind vorgeschrieben hat, das Product vergrößert oder verringert?

4. Wird aufs Neue Kampher erzeugt, wenn man durch die übrig gebliebene Flüssigkeit, aus welcher derselbe sich heraus krystallisirt hatte, wiederum salzsaures Gas treten läßt?

5. Welche sind die besten Mittel, diesen Kampher zu reinigen, und ihm den fremdartigen Geruch zu benehmen.

4) Annales de Chim. Mess. XII. T. LI. P. 270 — 296.

6. Wie verhält sich der gereinigte Terpentinölkampher, in Vergleich mit dem aus Laurus camphora und was für Verschiedenheiten finden zwischen ihnen Statt?

7. Bringt die flüssige Salzsäure dieselbe Wirkung hervor?

8. Wirken andere Säuren auf dieselbe Art auf das Terpentinöl?

Sie bemerken, daß sie noch nicht Versuche genug anstellen können, um alle diese Fragen ihrem ganzen Umfange nach zu beantworten und sie theilen daher nur die bis jetzt beendigten mit.

Um sich eine hinlängliche Menge von der zu prüfenden Substanz zu verschaffen, stellten sie den Versuch in den vorhin angegebenen Verhältnissen mit 4 Pfund Terpentinöl an. Die Erscheinungen des Versuchs waren ungefähr die oben angegebenen: das Oel wurde erst citrongelb, nahm dann bald eine bräunliche Farbe an, die bis zu Ende des Versuchs immer dunkler wurde, behielt aber seine Durchsichtigkeit; es erhitzte sich stark, sein Volum wurde um $\frac{1}{10}$ vermehrt und die Wände der Flasche wurden hin und wieder mit Tröpfchen bekleidet, welche in Gestalt eines dicken Oels sich langsam auf den Boden der Flasche zusammen begaben.

Nach 24 Stunden war die Flüssigkeit zu einer aus unregelmäßigen Krystallen gebildeten Masse geronnen, welche, nachdem sie abgetröpfelt und zwischen Druckpapier stark ausgepreßt war, eine sehr weiße krystallinische Substanz darstellte, von einem eigenthümlichen Geruche, dem noch etwas von dem des Oels und der angewandten Säure anhing. Sie wog 24 Unzen.

Die abgepreßte Flüssigkeit enthielt, nachdem sie meh-

rere Tage im Keller gestanden hatte, aufs Neue Krystalle, die, nachdem sie wie vorhin behandelt worden, eben so weiß waren und vier Unzen wogen. Jetzt wurde die Flüssigkeit einige Stunden durch einer künstlichen Kälte von 8 bis 10 Grad unter 0 ausgesetzt, wodurch sich nochmals Krystalle absetzten, welche, auf die obige Art behandelt, ebenfalls ganz weiß, und von gleicher Beschaffenheit, an Gewicht 2 Unzen, waren. Es waren also auf jedes Pfund Terpentinöl $7\frac{1}{2}$ Unzen Kampher erhalten.

Die nun übrige Flüssigkeit, die keine Krystalle weiter zu geben fähig schien, wurde in zwei Theile getheilt: die eine Hälfte zu weiterer Untersuchung verwahrt und durch die andere eine neue Quantität salzsaures Gas geleitet, welches sie zum Theil absorbirte und davon fast schwarz wurde, ohne jedoch ihre Durchsichtigkeit zu verlieren und etwas abzusetzen, selbst nicht, nachdem sie mehrere Tage im Keller gestanden hatte.

Um die Wirkung einer größern Menge salzsauren Gas, als der von Hrn. Kind vorgeschriebenen, auf das Terpentinöl zu erfahren, wurde durch eine Quantität desselben die doppelte Menge des oben angegebenen geleitet. Die Niederschlagung des Kamphers hatte in fast gleichem Verhältniß Statt; das Oel färbte sich auch nicht merklich stärker, es bildete sich aber eine viel beträchtlichere Menge dickes Oel.

Um den Kampher zu reinigen, wurde ein Theil davon mit Wasser ausgewaschen und auf ein Filter gebracht. Er wurde dadurch schön weiß; gab gar kein Zeichen von Säure mehr, hatte aber noch einen terpentinartigen Geruch. Das Waschwasser war sehr aromatisch, es röthete das Laccmuspapier und fällte das salpetersaure Silber.

Ein anderer Theil Kampher wurde mit Wasser, so durch $\frac{1}{5}$ mildes Kali geschärft war, gewaschen; er verlor dadurch sehr viel von seinem vorherigen Geruch.

Andere Portionen dieses rohen Kamphers wurden zu gleichen Theilen mit Kohlenpulver, mit sehr trockner Asche, lebendigem Kalk und Porcellainerde gemengt, und jedes dieser Gemenge in einem Kolben der Sublimation ausgesetzt. Die Helme bekleideten sich schnell, vermittelst gelinder Wärme, mit abgesonderten Gruppen, die aus einer Menge kleiner nadelförmiger, aus einem Mittelpunkt ausgehender, Krystalle bestanden.

Der so gereinigte Kampher verlor gänzlich den Geruch nach Terpentinöl; der, den es jetzt besaß, war dem des echten Kamphers ähnlicher, aber nicht so stark; auch besaß er nicht den bittern Geschmack, wie dieser. Er schwimmt in diesem Zustande auf dem Wasser, welchem er seinen Geschmack mittheilt; beim Verbrennen auf der Oberfläche desselben zeigt er aber nicht die vom Prof. Venturi beobachtete drehende Bewegung. Die einzige, welche wahrgenommen wurde, war bloß das Resultat der Molecularanziehung, durch welche eine große Menge auf der Oberfläche des Wassers zerstreuter Fragmente sich auf einem einzigen Punkt zu versammeln strebten.

Der gereinigte Kampher löst sich leicht und vollständig in Weingeist auf, und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Salpetersäure von 30° nach Beaumé's Areometer, welche auf diesen neuen Kampher gegossen wurde, wirkte auf ihn selbst nach mehrtägiger Berührung nicht, wogegen der gewöhnliche Kampher sich darin äußerst leicht

auflöst, und eine Schicht öhlähnlicher Flüssigkeit bildet, aus welcher Wasser ihn wieder fällt. Die sehr concentrirte Salpetersäure hatte Anfangs keine Wirkung auf unsern Kampher, nach einigen Secunden aber erfolgte die Auflösung, und zugleich entwickelte sich Salpetergas; das Wasser trübte diese Auflösung schwach. Den echten Kampher hingegen löste eben diese Säure, unter Verbreitung weißer Dämpfe, lebhaft zu einer schön feuerfarbenen Flüssigkeit auf, aus welcher Wasser reinen Kampher in Flocken fällte. Die Essigsäure, welche den gewöhnlichen Kampher ebenfalls leicht auflöst, that dies beim künstlichen gar nicht. Durch Wärme wurde er darin erweicht und schien sich aufzulösen; beim Erkalten aber vereinigte er sich gänzlich wieder auf der Oberfläche desselben mit allen seinen Eigenschaften.

Die französischen Chemiker giengen hierauf zur Untersuchung der Kamphermutterlauge über.

Diese Flüssigkeit war braun, durchsichtig, leichter als Wasser, aber schwerer als Alkohol; sie rauchte beim Zutritt der Luft, und besaß einen eigenthümlichen Geruch. Unter derselben lag ein dickes röthliches Oel, das seiner geringen Menge wegen aber nicht weiter untersucht werden konnte, als daß es sich in Alkohol und Schwefeläther auflöste, im Wasser hingegen nicht. Der Geschmack dieser Mutterlauge war pikant; sie ließ sich nicht mit Wasser mischen und trat ihm keine Säure ab. Wurde sie mit dem Wasser durchgeschüttelt, so blieb sie lange darin zertheilt, ehe sie sich auf die Oberfläche begab.

Alkohol und Aether lösten sie vollständig auf; Wasser aber sonderte sie daraus wieder ab. In einer Kapsel entzündet

zündet, verbrannte sie ohne Rückstand mit Verbreitung einer beträchtlichen Menge sehr stark riechenden Rauchs.

Hinzugegossene concentrirte Schwefelsäure machte sie schwarz, und entwickelte daraus Dämpfe und einen sehr starken Geruch nach salzsaurem Gas. Eine Auflösung des krystallisirten kohlensauren Natron brachte darin ein schwaches Aufbrausen hervor, entfärbte sie, machte sie leichter und bildete salzsaures Natron.

Wurde dieses salzsaure Oel in einem schicklichen Apparat bis zur Trockne destillirt, so erhielt man salzsaures Gas, einige Tropfen dickes, dem oben erwähnten ähnliches Oel und eine bernsteinfarbene sehr leichte und sehr entzündliche Flüssigkeit, die sich gegen Alkohol, Aether, Schwefelsäure und Natron auf dieselbe Weise verhielt, wie vor der Destillation; sie enthielt bloß in geringerer Menge Salzsäure. Der Rückstand war eine schwarze, pechähnliche Materie, die sich unvollkommen in Alkohol auflöste, und an Wasser Salzsäure abgab.

Die Behandlung des Terpentinöls mit verschiedenen flüssigen Säuren gab den französischen Chemikern folgende Resultate.

Durch Mengung mit gleich viel Salzsäure von 25°, öfteres Umschütteln und Hinstellen während einiger Tage färbte sich das Oel braunroth und auch die Säure wurde röthlich, beide aber behielten ihre Durchsichtigkeit. Auf der Scheidefläche der beiden Flüssigkeiten befand sich eine concrete Schichte, die mehrere Eigenschaften des Kamphers besaß, zu einer weitern Untersuchung aber zu wenig betrug. Herr Parmentier erzählt in der Uebersetzung

von Model's Chemischen Nebenstunden eine ähnliche Beobachtung des Chirurgus Marges (aus einem Werke, welches sich mit der Untersuchung und chemischen Zerlegung verschiedener Arzneimittel beschäftigt, Paris 1774, zweite Ausgabe) der durch Digestion eines Gemenges von rauchender Salzsäure und Terpentinöl kleine salzartige Concretionen erhielt, die nach Verlauf einiger Zeit sich noch vermehrten und die Gestalt eines krystallinischen Salzes von parallelipedischer Form annahmen, während das darüber schwimmende Oel roth gefärbt wurde und eine sehr dicke Consistenz erhielt. Wahrscheinlich waren diese Krystalle dieselben, welche die gasförmige Salzsäure in größerer Menge erzeugt.

Oxydirtsalzsaures Gas, womit Terpentinöl gesättigt wurde, färbte dasselbe dunkelgelb; es behielt jedoch seine Durchsichtigkeit, wurde etwas dicker, erzeugte aber keinen Kampher.

Da die concentrirte Schwefelsäure zu stark auf das Terpentinöl wirkte, welches dadurch bald zersetzt wird, so machten die französischen Chemiker ein Gemenge aus gleichen Theilen dieses Oels und einer Schwefelsäure, welche nur 40° am Areometer zeigte. Die Wirkung beschränkte sich auf die Berührungsfläche und war von eben der Art, wie bei der liquiden Salzsäure.

Um zu erfahren, ob das Terpentinöl schon Kampher als unmittelbaren Bestandtheil enthalte, wurden acht Unzen desselben drei Tage hindurch in einem Destillirkolben im Sandbade einer Wärme von ungefähr 40° R. ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit waren in dem Recipienten 4 Unzen sehr weißes, flüchtiges Oel und in dem Helme

befanden sich viele kleine Krystallisationen, die sich wie wahrer Kampher verhielten.

Um sich zu überzeugen, ob auch andere flüchtige Oele durch Einwirkung des salzsauren Gas Kampher gäben, wurde Lavendelöl und Rosmarinöl mit verschiedenen Mengen desselben angeschwängert; es schlug sich aber dadurch Nichts daraus nieder. Sie wurden sehr schwarz, enthielten eine große Menge schweres Oel u. s. w.

Diese (und die Hagen's Bd. 2. S. 237 dieses Journals) sind die Versuche, die bis jetzt über diesen Gegenstand bekannt geworden sind. [5]) Die Erklärung, welche die französischen Chemiker von den angeführten Erscheinungen gegeben haben, ist nicht genügend. Sie fanden den bestimmenden Grund der erzählten Wirkungsart der Salzsäure, der Erzeugung jenes sogenannten Kamphers, in der Theorie, welche Fourcroy und Vauquelin von der Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf organische Substanzen gegeben haben, die sich auf die sogenannte disponirende Verwandtschaft stützt: es habe nämlich die Schwefelsäure (und in unserm Fall das salzsaure Gas) eine sehr starke Verwandtschaft zum Wasser; sie disponirten den in den Körpern befindlichen Wasserstoff und Sauerstoff, zur Sättigung jener Verwandtschaft Wasser zu bilden, wodurch das Gleichgewicht aufgehoben werde, andere

5) Seitdem hat auch Herr Kastner in dem Archiv für die Pharmacie und ärtzliche Naturkunde von Schaub und Piepenbring Bd. 3. S. 21 fg. einige mitgetheilt, die indessen keine weitere Aufschlüsse geben. Vergl. auch die Vers. Brandenburg's in Grindel's Rußl. Jahrbuch der Pharm. Bd. 3. S.

Verhältnisse einträten und neue Producte erzeugt würden. Ich habe, die Unzulänglichkeit einer solchen Erklärung im Allgemeinen zu zeigen, bereits in meiner Abhandlung über den Basse'schen Salzäther (Bd. 2. S. 209) mit Wenigem Gelegenheit genommen. In diesem besondern Falle steht dieser Ansicht noch entgegen: daß, wie wir gehört haben, auch tropfbarflüssige Salzsäure etwas Kampher erzeugt, eben so mit Wasser versetzte Schwefelsäure; daß Terpentinöl, über geschmolzenem salzsauren Kalk abgezogen, keinen Kampher giebt; daß, wie wir gleich erfahren werden, mehrere andere Gasarten, die zum Wasser auch große Verwandtschaft haben, keinen Kampher geben; endlich daß in dem angegebenen Processe keine Anzeigen auf die vermeintliche Wassererzeugung in die Augen fallen; einige Tropfen einer bräunlichen sauren Flüssigkeit abgerechnet, welche die oben angeführten Bearbeiter dieses Gegenstandes für ein schweres Oel angesehen haben, die in Hinsicht der angewandten Menge von Materialien sehr unbedeutend sind und von dem salzsauren Gas abgesetzt seyn können, da sich in dem Entwickelungskolben und in der Leitungsröhre Dünste und Tropfen ansetzten.

Um mehrere Data zur Aufklärung dieses Gegenstandes zu erhalten, stellte ich, in Gesellschaft des Herrn Dr. J. Schuster aus Pesth, verschiedene Versuche an. Die einen dienten, durch Wiederholung, die Wirkung des salzsauren Gas auf das Terpentinöl uns selbst anschaulich zu machen. Wir bedienten uns dazu der Bd. 2. S. 225 — 226 angegebenen Vorrichtung. Die Erscheinungen und Resultate waren, im Ganzen, so, wie sie vorhin angegeben worden, mit Ausnahme des eben bemerkten Umstandes,

die Tropfen von schwerem Oele betreffend und daß der erste Eindruck des Gas in einer, bald wieder verschwindenden, Trübung des Oels bestand; wozu noch hinzuzufügen ist, daß wir während der Absorbtion des salzsauren Gas vom Terpentinöle keine merkliche Entwickelung einer Gasart aus letzterm wahrnahmen, wiewol die Veranstaltung zum Auffangen derselben getroffen war.

Andere Versuche stellten wir an, um über die eigentliche Art jener Wirkung des salzsauren Gas durch die Wirkung anderer ähnlicher Agentien vielleicht Aufschluß zu erhalten.

Es wurde dazu, erstlich, durch 24 Unzen Terpentinöl, in ähnlichem Verhältniß wie salzsaures Gas, flußspathsaures Gas geleitet. Das Gas schien bedeutend absorbirt zu werden; indessen erhitzte sich das Oel bei weiten nicht so sehr, als wie mit dem salzsauren Gas, veränderte aber ebenfalls seine Farbe in Hellbraun. Weiter ließ sich indessen keine Veränderung an dem Oele bei dem nachherigen Erkalten bemerken: es zeigte sich keine Krystallisation noch sonst ein Absatz. Auch erfolgte weder diese noch sonst eine weitere merkliche Veränderung, als die Durchtreibung von flußspathsaurem Gas nochmahls wiederholt wurde. Nur an der Stelle, wo das Gas aus der bis nahe auf den Boden der Flasche reichenden Leitungsröhre trat, hatte sich, schon in der ersten und dann noch weiter in der zweiten Operation, und zwar während ihnen selbst, ein Klümpchen einer Substanz angesetzt, die, als das flüssige Oel abgegossen, und sie zwischen Druckpapier von anhängendem befreiet war, eine graulich weiße Farbe und eine fettige, talgartige Beschaffenheit hatte. Sie betrug aber von der ganzen Menge Oel nur etwa 20 Gran; wegen des zufäl-

ligen Verlustes derselben konnte sie auch nicht weiter untersucht werden. Das Oel roch sehr sauer und stechend; wurde es in einer flachen Schale an die Luft gestellt, so zeigte sich die Erscheinung, daß es sich in kurzer Zeit gänzlich entfärbte, wobei sich bräunliche Flocken absetzten, deren Menge aber zu geringe war, um untersucht werden zu können; das Oel hatte nun auch seinen vorigen Geruch wieder erhalten.

In einer andern Vorrichtung ließ man durch 8 Unzen Terpentinöl vier Stunden ununterbrochen schwefeligsaures Gas strömen, welches durch Sieden von Nordhäuser Vitriolsäure mit Schwefel erzeugt wurde. Das Oel erwärmte sich etwas und nahm nach und nach eine hellgelbe Farbe an; sein durchdringer schwefeliger Geruch, der sich beim Auseinandernehmen des Apparats zu erkennen gab, zeigte, daß es einen Antheil Gas aufgenommen hatte. Weiter erfolgte aber keine Veränderung (auch nachdem es Jahr und Tag in einem gut verstopften Gefäße gestanden hatte. Es war eben so dünnflüssig als vorher, und als es einer Destillation ausgesetzt wurde, ging wieder schwefelig riechendes, schwach gelbliches, Oel über und es blieb, wahrscheinlich vorzüglich durch Einwirkung eines Theils entstandener Schwefelsäureein schwarzbrauner Rückstand von der Dicke des Terpentins).

Um auch die Wirkung einer Substanz von entgegengesetzter Reaction zu versuchen, ließ man das aus 8 Unzen trocknem salzsaurem Ammonium durch lebendigen Kalk entwickelte Ammoniumgas durch 8 Unzen Terpentinöl treten. Der Erfolg dieses Versuchs war dem des eben be-

schriebenen gleich. Das Oel hatte eine hellgelbe Farbe angenommen, gab durch den durchdringenden Geruch die Absorbtion eines Antheils Ammoniumgas zu erkennen, setzte aber sonst nichts ab, sondern behielt seine ganze Dünnflüssigkeit. (So blieb es auch während eines ganzen Jahres; bei der Destillation ging es ungefärbt über, es blieb ein terpentinartiger Rückstand, der aber nicht so viel betrug und auch nicht so dunkel war, als im vorigen Versuch).

Diese Versuche bieten uns also nichts Analoges dar und das salzsaure Gas zeigt sich nur allein mit jener Fähigkeit begabt: wir müssen mithin den Vorgang in diesem Processe aus den Erscheinungen seiner selbst zu begreifen suchen.

Für das erste ist aus jenen Erscheinungen ersichtlich, daß das Gleichgewicht der Bestandtheile des Terpentinöls aufgehoben werde, und es in zwei neue Substanzen zerfalle: eine feste den sogenannten Kampher und eine flüssige, das mit Salzsäure verbundene Oel; denn nur diese beide sind die neuen Produkte, da wir, wie oben erwähnt worden, bei der Einwirkung des salzsauren Gas auf das Oel keine Gasentwickelung wahrnahmen und zwischen diesen muß also auch die Theilung der Bestandtheile vor sich gehen. Die französischen Chemiker haben sich über das Unterscheidende in der Mischung der letztern nicht genauer erklärt: sie scheinen der Meinung des Herrn Kind zu seyn, welcher, mit Annahme der obengedachten Fourcroy-Vauquelin'schen Theorie, glaubt, daß jene Theilung in einer Anhäufung des Kohlenstoffs auf der Seite des Kamphers bestehe. Es scheinen aber weit mehrere Gründe zu seyn

für die gerade entgegengesetzte Meinung, daß nämlich Wasserstoff in dem Kampher sich anhäufe. Denn wenngleich die Farbe des Terpentinöls braun, selbst schwarz wird, je mehr es salzsaures Gas einsaugt, so bleibt doch nur der flüssig bleibende Antheil gefärbt zurück, der herauskrystallisirte Kampher ist, wenn er zwischen vielfachem Druckpapier in einer Presse recht scharf gepreßt worden, fast ganz weiß. Wir haben gehört, daß jener flüssige Antheil, beim Rectificiren eine pechartige, selbst kohlige, Substanz zurück lasse. Ferner sind ältere Beobachtungen vorhanden, nach welchen man aus ätherischen Oelen Kampher erhält, wenn man sie über alkalische Substanzen abzieht: letztere bleiben als Harzseifen zurück; nun aber enthalten die Harze mehr Kohle, denn sie lassen solche beim Verbrennen zurück, wogegen der Kampher verbrennt, ohne etwas Kohliges zu hinterlassen. Weiter erhält man, wenn man z. B. Pfeffermünzöl in Menge einer gelinden Destillation aussetzt, außer einem feinern Oele eine Menge Kampher und es bleibt ein schwarzbrauner pechartiger Rückstand. Oxydirte Salzsäure giebt keinen Kampher mit Terpentinöl, wiewol sie es dick und gelblich macht: bekanntlich aber wirft sich der Sauerstoff derselben gewöhnlich auf den Wasserstoff der organischen Substanzen. Behandelt man den eigentlichen Kampher mit Thonerde, so erhält man ein Oel, während sich brennbares Gas entwickelt; so wie auch der Rückstand von diesem Prozesse, bei stärkerer Erhitzung, noch Kohlenwasserstoffgas ausgiebt. — Herrn Kind's Meinung scheint vorzüglich dadurch veranlaßt zu seyn, daß der entstandene Kampher starr ist, wie der vermeintlich zugetretene Kohlenstoff. Es ist aber wohl eine irrige Ansicht, die Zustände

der Gemische von denen der Substanzen, in welche sie bei der Zersetzung zerfallen und den relativen Mengen der letztern abzuleiten. Ueberdies: unsere Kohle ist Product eines chemischen Prozesses, ist zusammengesetzt; den Kohlenstoff kennen wir noch nicht, denn die Natur des Diamants, den einige dafür ansehn, liegt noch im Streit: wir wissen also nichts über den Aggregatzustand des Kohlenstoffs.

(Um vielleicht einen directen Beweis für die vorhin geäußerte Meinung zu erhalten, wurde in einen schmalen hohen Cylinder etwas Eisenfeile, darauf ein wenig Wasser und dann eine hohe Säule der Kamphermutterlauge gethan, durch welche hindurch man concentrirte Salsäure goß, und hierauf den Cylinder mit doppelten Blase fest verband, die mit einer Nadel durchstochen wurde. Auf diese Weise trat das, unter nochmaliger Nachgießung von Salzsäure, allmählig sich entwickelnde Wasserstoffgas in unzähligen kleinern und größern Blasen zwei Tage lang durch die Mutterlauge. Der Erfolg war, daß diese sehr merklich heller an Farbe geworden war, und ihren Geruch verändert hatte; indessen setzte sie nichts ab. Dieser Erfolg beweist aber noch nicht gegen die obige Ansicht; denn der Zustand, in welchem der Wasserstoff hier angeboten wurde, ist zur Verbindung keinesweges günstig; auch konnte die Lauge, da dieser Versuch später im Sommer angestellt wurde, nachher keiner niedrigern Temperatur ausgesetzt werden. Um einen Versuch mit der Voltaischen Säule anzustellen, stand mir eine solche nicht gleich zu Gebote.)

Gehen wir jetzt zu der Untersuchung der aus dem mit salzsauren Gas behandelten Terpentinöle erhaltenen Gerinnung über.

Wie schon erwähnt worden ist dieselbe, wenn sie durch Pressen zwischen vielfachem Druckpapier von der anhängenden Flüssigkeit befreiet worden, nur schwach gefärbt, halbdurchsichtig, zwischen den Fingern leicht in kleine krystallinische Körner zu zerbröckeln. Um sie ganz rein darzustellen, sind von den frühern Bearbeitern dieses Gegenstandes mehrere Mittel vorgeschlagen, Thon, Kreide, Kalk ꝛc., ohne dabei eines auffallenden Unterschiedes zu gedenken.

Aber die Erscheinungen sind, nachdem man die eine oder die andere jener Substanzen anwendet, gar auffallend verschieden, sind sehr beachtenswerth. Wir wollen sie näher betrachten.

a) Es wurden gleiche Theile jener Gerinnung und einer weißen thonigen Erde (sogenannten weißen Bolus), zu einem gleichförmigen Gemenge zusammengerieben, in eine Retorte gethan, dieselbe luftdicht mit einer pneumatischen Vorlage versehen, und hierauf im Sandbade der Destillation ausgesetzt. Schon bei gelinder Hitze überzog sich der Hals und das Gewölbe der Retorte mit einem weißen Beschlage, zum Theil in kleinen sternförmigen Figuren bestehend, denen später einige federartige Krystalle und kleine durchsichtige Tröpfchen folgten. Um aber weiter zu gelangen, mußte die Hitze verstärkt werden. Jener anfängliche Beschlag schmolz nun und gieng in Tropfen in die Vorlage, denen eine Zeit lang andere folgten. Diese waren theils wasserhelle, theils bräunlich gefärbt, die sich als solche schon in dem Halse der Retorte ansetzten und beim nachherigen Abtröpfeln in der ungefärbten Flüssigkeit zu Boden fielen. Gleich zu Anfange der Destillation ging

Luft über, welches dann etwas stagnirte, hierauf bei der vermehrten Hitze wiederum anfing und fast bis zu Ende des Prozesses fortwährte. Der Apparat wurde nach dem Abkühlen auseinander genommen: das in der Porcellainschale befindliche Sperrwasser röthete das Laccmuspapier, beim Zerlegen der Retorte und Vorlage drang ein heftiger salzsaurer, jedoch besonders modificirter, Dunst entgegen; die in letzterer zum kleinern Theile befindliche bräunliche Flüssigkeit war sehr sauer, die andere ungefärbte ölige hatte einen, gegen den der angewandten Substanz, ganz veränderten Geruch, dem Terpentinöl ähnlicher, dabei aber gewürzhaft (in mehreren Versuchen jedoch sich nicht durchaus gleich), sie wurde nicht wieder fest, selbst in niedrigerer Temperatur nicht. Der Rückstand in der Retorte war durchweg schwarzgrau, was er schon in der ersten Periode der Destillation zu werden anfing. Das erhaltene Gas kam ungefähr dem Inhalt der Gefäße an Menge gleich; das in der ersten wie in der zweiten Periode übergegangene verhielt sich wie atmosphärische Luft, denn es wurde von kaltem Wasser so wie von Kalkwasser nicht absorbirt, wurde durch eine ihm genäherte Flamme nicht entzündet und letztere auch nicht verlöscht; indessen schien doch die letztere Portion merklich schlechter zu seyn, als die in der ersten Periode übergegangene.

b) Der vorige Versuch wurde in gleicher Art angestellt, nur statt des Bolus ein gleiches Gewicht kohlensaurer Kalk, oder Kreide, genommen. Die Erscheinungen waren denen des vorigen Versuchs fast gleich, nur erschien hier in der ersten Periode ein größerer Theil festes Sublimat und die erhaltene wässerige braune Flüssigkeit war in

geringerer Menge, aber dunkler gefärbt. Uebrigens war auch diese sehr sauer, auch hier zeigte sich, beim Trennen der Retorte und Vorlage, ein starker salzsaurer Dunst. Die übergegangene ölige Flüssigkeit war etwas gelblich, ihr Geruch von dem der angewandten Substanz sehr verschieden, gleichsam narkotisch, dem mancher starkriechenden Doldengewächse ähnlich. Sie gerann in niederer Temperatur, jedoch nicht zu einer gänzlich starren Masse, sondern ein Theil davon blieb noch flüssig. Auch war der Erfolg verschieden, je nachdem man, und zwar gleich von Anfang an rasch, eine stärkere Hitze anwandte: alsdann war das Oel dunkler, selbst braun gefärbt und setzte nur wenig oder gar keine Gerinnung ab. In einem Versuch zeigten sich bei solcher starken Feuerung die übergehenden Tropfen von schön blauer Farbe, die bald ins Grüne und zuletzt ins Braune überging; auch in einem andern Versuche zeigten sich die letztern Tropfen von schwärzlich grüner Schattirung. Bei solcher stärkern Hitze war auch die übergangene wässerigsaure Flüssigkeit ein wenig beträchtlicher. Das übergegangene Gas wurde von Kalkwasser nur sehr wenig absorbirt, wiewol zum Sperren und zum Auffangen in einem Versuche siedend heißes Wasser angewandt wurde; übrigens verhielt es sich wie die Luft der Gefäße. Es war also sehr wenig Kohlensäure aus der Kreide entwickelt worden. Der Rückstand in der Retorte war aschgrau.

c) Auf die dritte Weise wurde jene Substanz, mit gleich viel, durch so viel Wasser, als er um noch ein trockenes Pulver darzustellen absorbiren konnte, gelöschten, gebranntem Marmor gemengt, der Destillation ausgesetzt. Im Anfange der Destillation machte sie sich auf dieselbe

Weise, wie in den vorigen; nachher aber destillirte sie in wasserhellen, gänzlich ungefärbten Tropfen, und wie es schien, bemerklich schneller und bei nicht ganz so starker Hitze, als in den vorigen Versuchen. Eine zuletzt übergehende wässrige Flüssigkeit war auch gänzlich ungefärbt. Beim Auseinandernehmen des Apparats zeigte sich nicht die mindeste Anzeige auf Salzsäure; die übergegangene wässerige Flüssigkeit reagirte viemehr, wahrscheinlich von einer Spur im Retortenhalse hängen gebliebenen Kalks, auf Laccmuspapier alkalisch, indem sie es dunkler färbte. Die übergegangene ölige Flüssigkeit gerann beim Abkühlen zu einer gänzlich starren, schneeweißen, durchsichtigen, auf dem Bruche gleich dem Kampher krystallinischen, Masse. Das Gas war atmosphärisches; der Rückstand etwas gelblich gefärbt und schmeckte nicht mehr so scharf wie vorher der gelöschte Kalk.

Bei Betrachtung der erzählten Erscheinungen sollte man darin wieder eine Bestättigung für den größern Kohlenstoffgehalt des Kamphers zu finden glauben: durch das Abziehen über Kreide wurde er, nach den Umständen mehr oder weniger, in Oel zurückgeführt, und die Kreide blieb von Kohle grau gefärbt zurück; durch thonige Erde war die Reduction zu Oel noch stärker, so wie erstere auch viel dunkler gefärbt.

Aber die oben für die entgegengesetzte Meinung aufgestellten, überwiegenden, Gründe sind doch nicht von der Hand zu weisen, ohne sie zu beantworten. Und auch bei der Betrachtung der oben erzählten Erscheinungen würde man, sähe man bloß auf die eben gedachte einzelne, sehr einseitig das Ganze derselben vernachläßigen. Denn wir

sahen bei dem Bolus zugleich eine beträgtliche Menge Wasser und sehr häufige Salzsäure erscheinen; wir sahen beides auch bei der Kreide geschehen, aber in geringerem Maße. Man dürfte einwenden, dieses Wasser sey in dem Bolus, sey in der Kreide enthalten gewesen. Aber, selbst dieses einwerfend, wurde zu dem einen Versuche der Bolus, unter beständigem Reiben, in einer Hitze getrocknet, die der bei der Destillation angewandten ungefähr gleich kam: doch jene wässerige Flüssigkeit erschien eben so; die Kreide wurde ebenfalls getrocknet angewandt: solche aber enthält nach Bucholz nur ½ Procent Wasser. Dabei ist nun auch noch das nicht zu übersehen, daß jene wässerige Flüssigkeit nicht sehr lange nach Anfang der Destillation im Halse der Retorte und in der Vorlage sich zeigte, in einer Hitze (die überhaupt nicht bis zum Glühen stieg) also, in welcher jene Substanzen das Wasser noch nicht leicht fahren lassen. Ist man demnach nicht zu der Annahme berechtigt: jenes Wasser sey, großen Theils wenigstens, erzeugt worden?

Und dann die erscheinende häufige Salzsäure bei Anwendung des Bolus und der Kreide! bei ersterem ist dieser Umstand vielleicht nicht so auffallend, weil die Salzsäure nur schwer auf dergleichen thonige Erden wirkt, oder auch selbige die Thonerde in höherer Temperatur verläßt. Aber warum verbindet sie sich nicht mit der Kalkerde der Kreide, da sie sich doch vollständig mit dem gebrannten Kalk verbindet? ist sie darin vielleicht in einem Zustande, in welchem sie die Kohlensäure nicht austreiben kann? und giebt es also einen Zustand, in welchem stärkere Säuren schwächere von mit ihnen verbundenen Basen nicht trennen können?

Aber wie haben wir jene Wassererzeugung, jene Zer-

setzung, uns entstanden zu denken? Nach den bis jetzt vorhandenen Thatsachen wol nur auf folgende Weise. Der Kampher ist offenbar saurer (oxydirter) als die ätherischen Oele: er entsteht aus letztern unter säuernden Bedingungen, er tritt in Oel zurück unter entsäuernden. So fand Bouillon-Lagrange, daß bei Behandlung des natürlichen Kamphers mit Thon Kohlensäure und Kamphersäure erzeugt wurde, was nur dur Zurücklegung des säuernden Princips aus einem Theil an den andern geschehen konnte. Indem also unser künstliche Kampher einer höhern Temperatur ausgesetzt wird, wirkt das säuernde Prinzip auf den Wasserstoff; die Salzsäure tritt, da sie sich mit den dargebotenen Substanzen, überhaupt oder wegen besonderer Verhältnisse, worin sie sich befindet, nicht verbinden kann, durch eben jene Temperatur auch in ihren ersten Zustand zurück, in welchem sie in der Verbindung nicht bleiben kann, und so wird diese aufgehoben: es entsteht Wasser, Salzsäure und Oel. Bei der Destillation mit gebranntem und zu Pulver gelöschten Kalk hingegen hebt dieser durch seine entgegengesetzte Reaction die Wirkung des säuernden Prinzips auf, entweder unmittelbar oder indem er die Salzsäure nöthigt es sich anzueignen, um sich mit ihm verbinden zu können. So bleibt der Wasserstoff unberührt und mit dem Oel zu Kampher verbunden. Es ist noch zu bemerken, das der ungereinigte Kampher, wenn er ganz für sich in Destillationsgefäßen, so daß er nur schwer übergehen kann, und leicht in die Retorte zurückfließt, einer starken Hitze ausgesetzt wird, zum Theile eine ähnliche Zersetzung erleidet, wie bei der Destillation mit Bolus.

Aber ein kleiner Theil Salzsäure scheint doch noch

mit zu dem Wesen des künstlichen Kamphers zu gehören. Trommsdorff versichert zwar, daß er nach zweimaliger Reinigung mit Kalk ganz frei davon gewesen. Aber als er drei Mahl, gewiß sorgfältig, mit gleich viel zu Pulver gelöschtem Kalk destillirt worden, enthielt er noch Salzsäure. Sie zeigte sich bei nachheriger Zersetzung durch Bolus und auch durch Weißwerden der Auflösung des drei Mahl gereinigten Kamphers in Alkohol, durch eine, versteht sich ebenfalls spirituöse, Auflösung von Silbersalpeter. Oefter als drei Mahl konnte jene Destillation jetzt nicht wiederholt werden. Uebrigens litt der Kampher durch diese Wiederhohlung keine sehr merkliche Veränderung, wenn nicht etwa die, daß er weniger fest, oder leichter schmelzbar, und gleichsam wie mit Oel getränkt war, denn Papier erhielt davon Oelflecke.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Alkohols gegen unsern künstlichen noch ungereinigten Kampher. Dieser ist darin weit schwerer auflöslich als der gewöhnliche; in höherer Temperatur aber mehr auflöslich, als in niederer: indem man ihn also erhitzt, so krystallisirt sich beim Erkalten ein großer Theil davon in schneeweißen federartigen Krystallen heraus, die man von der überstehenden Flüssigkeit befreien, und womit man den gedachten Prozeß, zu desto sichererer Reinigung, nochmahls wiederholen kann. Indem man die Krystalle durch feine Leinewand absonderte, und dann in einer Presse recht scharf auspreßten, wurde eine ganz weiße, dichte, fast durchsichtige Masse erhalten, die gar nicht sauer reagirte, aber bei der Zersetzung mit Thon, so wie bei der gedachten Prüfung mit Salpeter sehr häufige Salzsäure zu erkennen gab. Am

merk-

merkwürdigsten aber ist, daß dieser so gereinigte Kampher nur sehr wenig Geschmack und etwas schwächern Geruch besitzt, zwischen den Zähnen, gleich dem Wachs zähe, sich zu dünnen Blättchen kauen, und mit einem Messer sich wie Wachs, mit Wachsglanz, schneiden läßt. Der durch gebrannten Kalk gereinigte hingegen, besitzt einen starken Geruch und Geschmack (die jedoch weniger kampherähnlich als bei dem ungereinigten und dem mit Alkohol behandelten, sondern mehr gewürzhaft sind), ist leicht zerbröcklich, krystallinisch wie der gewöhnliche Kampher und in Alkohol leicht auflöslich; sein Gehalt an Salzsäure ist nur unbeträgtlich. Beide verhalten sich also gar sehr verschieden.

Von der Kamphermutterlauge ist noch anzuführen daß sie, mit zu Pulver gelöschtem Kalk zusammengerieben und destillirt, zu einem farbelosen, dünnen, gewürzhaft riechendem Oele dargestellt wurde. Der Kalk war gelblich gefärbt.

Ich habe oben anzumerken vergessen, daß bei der Behandlung des Kamphers mit Kalk demselben nicht alles Säureprinzip entzogen werde, da dem Oel zur Kampherwerdung ein größerer Antheil desselben, außer dem Wasserstoff, bedingt ist, sondern nur derjenige, den ihm die Salzsäure abtrat, um sich mit ihm verbinden zu können.

IV.

Versuche mit dem schwarzen peruanischen Balsam. 6)

Von F. D. Lichtenberg.

Ueber die chemische Natur dieses Balsams sind noch viele Widersprüche und Dunkelheiten vorhanden. Man hielt ihn gleich andern Balsamen, für aus ätherischem Oele und Harz zusammengesetzt, und konnte dieses nicht mit seiner Gewinnungsart (durch Auskochen) reimen, wobei das erstere nothwendig verflüchtigt werden müßte; daher auch einige meinten, man nehme das Kochen in einem Destillirapparate vor, um das ätherische Oel aufzufangen, und es nachher, zum Theil wenigstens, dem andern zurückgebliebenen harzigen Theile zuzumischen. Andere hielten ihn für einen gummiharzig öligen Saft, was er vielleicht nur seyn könnte, wenn er durch freiwilliges Ausfließen gewonnen würde. Folgende Versuche, wenn sie auch nicht ganz erschöpfend sind, werden uns vielleicht auf eine richtige Vorstellung über seine Natur leiten.

1. Zwei Unzen des besten schwarzen peruanischen Balsams wurden mit 8 Unzen destillirtem Wasser der De-

6) Ich theile diese Versuche, und die folgenden über den Kopaivabalsam, welchen ich beizuwohnen das Vergnügen hatte, hier im Auszuge mit (ausführlicher, und zum Theil nach andern Rücksichten befinden sie sich im N. Berl. Jahrbuch für die Pharmacie Bd. 4. S. 22 — 77), da sie zur Berichtigung gangbarer Vorstellungsarten dienen. G.

stillation aus einer Retorte mit angefügter Vorlage unterworfen, und die abdestillirten Producte in verschiedenen Zeiträumen abgenommen. Die erstern 2 Unzen Flüssigkeit waren wasserhell und rochen nur schwach nach Balsam; die folgenden drei waren milchig, rochen sehr angenehm und auf dem Boden derselben befanden sich einige Tropfen ungefärbtes ätherisches Oel; zum dritten Mahl abgenommene 1½ Unzen waren von derselben Beschaffenheit, nur befand sich mehr Oel am Boden. Bei nun noch länger, ungefähr 1½ Stunden, fortgesetzter Destillation, wobei sich zuletzt kein Wasser mehr in der Retorte befand, war noch gegen ½ Unze wässeriger Flüssigkeit nebst ungefähr ½ Drachme schweren gelblichen Oeles übergegangen, welche beide nicht mehr so angenehm rochen. Im Halse der Retorte, und im Kolben, hatten sich ungefähr 50—60 Gran eines schneeweißen Sublimats angesetzt. Bei noch weiter und endlich bis zur Verkohlung getriebener Feuerung, gingen nach und nach 3½ Drachme gelbliches Oel (welches über Nacht eine weiße krystallinische Gerinnung absetzte) und weißes Sublimat über und zuletzt 2 Drachmen bräunlich gefärbtes, etwas brenzlich riechendes, Oel mit wenigem Wasser. Eine löcherige, sehr schwarze, metallisch glänzende Kohle blieb in der Retorte zurück.

2. Anderweitige Erfahrungen hatten mich belehrt, daß ätherische Oele, und ihnen ähnliche Substanzen, bei der Destillation mit Wasser eine wahre chemische Veränderung erleiden. 7) Ich konnte daher den obigen Versuch nicht

7) Man setze z. B. ein ätherisches Oel mit Wasser einer nochmahligen Destillation aus: das Wasser geht größten Theils früher

als rein, und für die Zusammengesetztheit des Balsams aus ätherischem Oele und einem Harze entscheidend ansehen. Deshalb brachte ich 4 Unzen desselben Balsams in eine Tubulatretorte, legte die Kugel derselben, nach angebrachter Vorlage in die Oeffnung einer kleinen, Wasser enthaltenden Destillirblase, überdeckte dieselbe mit einer Kapelle von Eisenblech, daß die Dämpfe nur wenig Ausgang haben konnten und die Retorte überall berühren mußten, und erhielt nun das Wasser in der Blase 6 Stunden durch ununterbrochen im Kochen, so daß also die Retorte während dieser Zeit dem Dampfbade ausgesetzt war. Zum Resultat dieses Versuchs erhielt ich in der Vorlage drei bis vier Tropfen Oel in welchem sich einige kleine körnige Krystalle ansetzten, mit etwa 2 Tropfen Wasser.

3. a. Dieselbe Vorrichtung wurde jetzt in ein Sandbad gelegt. In den Tubulus der Retorte wurde aber ein Quecksilber-Thermometer von Renard, welches noch über den Siedpunkt des Quecksilbers graduirt war, und dessen Kugel tief genug in den Balsam reichte, luftdicht befestigt und der Tubulus der Vorlage mit einer S förmigen Röhre versehen, welche in die pneumatische Wanne gieng. Der Balsam wurde nun von einer halben Stunde zur andern auf 70, 80, 95, 120 Grade nach Reaumnr erhitzt. Auch in letzterer Temperatur war noch keine tropfbare Flüssigkeit übergegangen, wohl aber hatte sich im Retortenhalse ein wenig weißes Sublimat abgesetzt. Jetzt wurde die Erhitzung von halber zu halber Stunde auf 130, 150, 170, 200 Grad erhitzt. Bei 130° fingen einzelne Was-

über alsdas Oel, ein großer Theil des letztern bleibt als ein terpentinähnliche Substanz zurück.

ser und Oeltropfen an, überzugehen, die sich zuletzt bis auf etwa 1 Scrupel von jedem vermehrten, wobei sich auch in der Vorlage etwas Sublimat ansetzte. Bei 230° fing der Balsam an zu sieden, und jetzt begonn auch sparsame Gasentwickelung; bei 250° destillirte das Oel, und zwar ohne von Wasser begleitet zu seyn, so schnell, daß ehe man zehn zählte, ein Tropfen fiel; es war noch fast ungefärbt. Bei 260° gieng es, so wie die Gasentwickelung, rascher; das Feuer wurde ungefähr in diesem Grade zwei Stunden durch unterhalten, wobei gegen 2 Unzen Oel, von gelblicher Farbe, übergegangen war, auf dessen Grunde sich eine Schichte concretes körniges Salz abgesetzt hatte, das aus dem Retortenhalse übergeführt worden. Jetzt hörte die Gasentwickelung auf; es erschienen bei verstärktem Feuer nun wieder ungefärbte Tropfen, die sich mit dem Oel nicht vermischten und wahrscheinlich Wasser waren. Die in der Retorte befindliche Masse, die bisher ganz ruhig und gleichförmig gesiedet hatte, war jetzt dick geworden, sie fing bei verstärktem Feuer an in großen Blasen sich aufzublähen, die beim Zerplatzen einen weißen Nebel ausstießen, der als solcher auch in die Vorlage kam, zugleich gingen dunkelgefärbte Oeltropfen über, aber kein Gas. Die Operation wurde jetzt unterbrochen, das Thermometer herausgenommen, und der Apparat zerlegt.

b. Das in der Vorlage befindliche Oel, woraus sich über Nacht eine starke Gerinnung abgesetzt hatte, Sublimat und wenige Wasser betrug zusammen 2 Unzen $6\frac{1}{2}$ Drachma. Ersteres wurde durch ein Filter geschieden und betrug, den dabei unvermeidlichen Verlust abgerechnet, 2 Unzen $2\frac{2}{3}$ Drachmen.

c. Der Apparat wurde wieder zusammengesetzt, und

die Destillation bis zur völligen Verkohlung getrieben, wobei die Retorte zuletzt einem Reverberirfeuer ausgesetzt wurde. Es entwickelten sich häufige weiße Nebel, es ging ein braun gefärbtes Oel, und auch wieder Gas über, welches aufgefangen wurde. Zuletzt ging etwas schwarzbraunes pechartiges Oel über.

d. Das bei der ersten Destillation aufgefangene Gas betrug 58 Unzenmasse. Durch Schütteln mit Kalkwasser wurden 38 Unzenmasse davon absorbirt. Die Absorbtion stand mit der Zeit, in welcher sie aufgefangen wurden, im umgekehrten Verhältniß, so daß sie in dem Maße abnahm, wie das Gas später übergegangen war. Die übrigen 20 Unzenmaße entzündeten sich, als beim Zutritt der Luft eine Flamme genähert wurde, und brannten wie Kohlenwasserstoffgas mit großer gelblich weißer Flamme.

e. Das bei der letzten Destillation erhaltene Gas betrug 49 Unzenmaaße; es enthielt nur wenig kohlensaures Gas, denn es wurde durch Schütteln mit Kalkwasser nur um 6 Maße vermindert, die in den erstern Gläsern befindlich waren. Der Rest brannte mit leichter bläulichweißer Flamme wie gewöhnliches Wasserstoffgas.

f. Das bei der ersten Destillation erhaltene Oel war von fast goldgelber Farbe, von ganz angenehmen Geruch, der noch dem des Balsams ähnlich, aber mehr storaxartig war, es löste sich in Alkohol, Aether auf. Eine halbe Unze desselben, die ich der Destillation aussetzte, gab ein ungefärbtes dünnes Oel, in welchem sich auch wieder eine Portion des weißen Salzes ansetzte und in der Retorte blieb ein brauneres dickeres Oel zurück, worin sich dieses Oel mit andern ähnlichen gleich verhielt.

g. Das bei der ersten Destillation erhaltene Subli-

wat und die aus dem Oel abgesetzte Gerinnung wurde mit Wasser erhitzt, worin beide sich bis auf einige Oeltropfen auflösten; die Flüssigkeit wurde siedend filtrirt, und setzte beim Erkalten schneeweiße kleine glimmerige Krystalle ab. Diese, nach dem Absondern und Trocknen in einem silbernen Löffel erhitzt, schmolzen zu einer ungefärbten wasserhellen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder zu einer weißen, strahlig krystallisirten, Masse erstarrten. Während des Fließens verflüchtigten sie sich mit einem weißen, Husten erregenden Dampfe und verhielten sich überhaupt in andern Erscheinungen der Benzoesäure ganz ähnlich.

4. Eine Unze peruanischer Balsam wurde in einem Kolben mit 5 Unzen destillirtem Wasser erhitzt und unter öfterm Umschütteln so lange gekocht, bis gegen 2 Unzen Wasser verdampft waren. Das Ganze wurde jetzt auf ein mit heißem Wasser genäßtes Filter gebracht. Die abfiltrirte Flüssigkeit sahe ganz wasserhell und ungefärbt aus, sie röthete stark das Laccmuspapier; beim Erkalten trübte sie sich und nach einigen Stunden hatten sich auf dem Boden spreuartige Krystalle von Benzoesäure abgesetzt. Uebrigens enthielt das Wasser nichts von Extractivstoff. Ich konnte bei diesem Versuch auch nicht bemerken, was Einige gefunden haben wollen, daß nämlich der Balsam in kochendem Wasser sich in 2 Theile, einen flüssigen obenaufschwimmenden und einen dickern auf dem Boden bleibenden, trennen sollte, denn ein paar Tropfen, die vermöge der Adhäsion auf der Oberfläche blieben, sind für nichts zu rechnen.

5. Eine Unze peruanischer Balsam wurde mit sechs Drachmen einer gesättigten Auflösung von kohlensaurem Natrum geschüttelt, wodurch eine dickliche linimentähnliche

Verbindung von bräunlicher Farbe entstand. Es wurden noch $1\frac{1}{2}$ Unze Wasser hinzugethan, und das Ganze erwärmt, wobei ein gelindes Aufbrausen entstand. Nachdem es nach mehrmaligem Schütteln ruhig hingestellt und erkaltet war, befand sich unter einer weingelben Flüssigkeit der übriggebliebene Balsam. Erstere wurde abfiltrirt und mit verdünnter Vitriolsäure (aus 1 Theil Nordhäuser Vitriolsäure und 2 Theil Wasser) versetzt. Es entstand noch ein schwaches Aufbrausen und zugleich ein Niederschlag, ganz wie bei Fällung von Benzoesäure, welche die Flüssigkeit ganz dick machte. Das Ganze wurde mit Zusatz von noch etwas Wasser bis zum Sieden erhitzt, da sich dann der Niederschlag völlig wieder auflöste. Aus der filtrirten Flüssigkeit krystallisirte sich weiße Benzoesäure heraus.

6. Auf eine besondere Weise verhielt sich das kaustische Kali zu dem Balsam. Eine Unze des letztern wurde in einem Medicinglase mit vier Unzen kaustischer Kalilauge (aus einem Theil trocknem Kali und 3 Theilen Wasser) zusammengemischt. Es gab eine gleichförmige braune undurchsichtige Flüssigkeit. Nach einigen Stunden hatte sie sich in zwei Theile geschieden; oben auf befand sich eine Schichte eines hellen Oels, unter welchem einige graue Flocken schwammen, unten eine dunkelbraunrothe, fast undurchsichtige, jedoch klare Flüssigkeit. Beide wurden durch einen Scheidetrichter geschieden, und das Oel durch ein Filter von dem flockigen Wesen befreiet. Es betrug $\frac{1}{2}$ Unze $\frac{1}{2}$ Drachme am Gewicht, war hell bräunlichgelb, ganz wenig dicklich und besaß einen starken Geruch von Pomeranzenblüthen, mit dem von Vanille gemischt. Die kalische Auflösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; als das freie Kali gesättigt war, entstand ein Niederschlag,

der sich zu einem braunen harzigen Klumpen zusammenballte. Nachher entstand ein anderer lockerer Niederschlag, dem im fünften Versuch ähnlich. Nachdem sich dieser gesetzt hatte und Schwefelsäure in der abgehellten, nur schwach gelblichen, Flüssigkeit keine Wirkung mehr hervorbrachte, wurde das Ganze bis zum Sieden erhitzt. Der zuletzt entstandene Niederschlag lösete sich klar auf, und die durchfiltrirte Flüssigkeit setzte ihn beim Erkalten als krystallisirte Benzoesäure wieder ab.

Das unaufgelöst gebliebene zusammengeflossene Harz wurde noch mit Wasser ausgewaschen und dann in eine Stange ausgerollt, welche 2 Drachmen 1 Scrupel wog. Es war undurchsichtig, leberbraun, auf dem Bruche glänzend, jedoch nicht stark, sondern mehr von Wachsglanz, der Leberaloe ähnlich. Es besaß keinen merklichen Geruch, im Lichte erhitzt aber roch es angenehm, wie der Balsam, woraus es entstanden war. In absolutem Alkohol lösete es sich, jedoch mit einiger Trübung auf.

Absoluter Aether wirkte nur schwach darauf.

Die Wirkung des Kali auf den Balsam hatte also denselben Erfolg, wie die der Hitze; sie veranlaßte eine Theilung der Grundbestandtheile, und ließ ihn dadurch in drei Producte zerfallen, die sich durch größere Grade von Hydrogenation, Carbonation und Oxydation von einander unterscheiden, Oel, Harz und Säure.

7. Salpetersäure (nach der Pr. Pharm. bereitet) brauset in der Hitze mit dem peruanischen Balsam lebhaft auf und färbet ihn oraniengelb; späterhin wird er heller und fließet ruhig auf dem Boden der sauren Flüssigkeit. Auch nachdem 12 Theile Salpetersäure, Anfangs mit gleich viel, nachher mit der Hälfte Wasser verdünnt, nach und nach,

jedes Mahl bis nahe zum völligen Uebergange der sauren Flüssigkeit, darüber abgezogen waren, war noch ein großer Theil des Balsams unzersetzt zurück. Die überdestillirende Flüssigkeit roch äußerst durchdringend nach bittern Mandeln; sie gab auch, mit kohlensaurem Kali übersättigt und dann mit etwas oxydirter Eisenauflösung versetzt, einen Niederschlag, der nach Hinzutröpfelung von etwas Salzsäure Berlinerblau zurück ließ. Mit der überdestillirten Flüssigkeit war auch eine beträgtliche Menge schneeweißer flitteriger Krystalle übergegangen, die sich dem oben erwähnten Sublimate analog verhielten. Der Rückstand in der Retorte gerann in der Kälte auch krystallinisch, war hellgelb, in siedendem Wasser in geringer Menge mit hellgelber Farbe auflöslich; das Aufgelöste schied sich beim Erkalten großen Theils als eine gelblich weiße, flockig pülverige Substanz wieder aus. Der Balsam scheint hier also eine saurere Beschaffenheit angenommen zu haben. Es muß dieser Proceß auch noch weiter verfolgt und die Erscheinungen dabei vollständiger entwickelt werden.

8. Um die Resultate der erzählten Versuche in der Kürze zusammenzufassen, so scheint daraus hervorzugehen: daß der peruanische Balsam ein eigenthümlicher, einfach zusammengesetzter, Pflanzensaft sey, der unter verschiedenen Umständen, durch Anwendung verschiedener Agentien, in verschiedene Producte zerfällt; daß er eine Säure sey, und unter säuernden Bedingungen leicht in andere stärkere Säuren umgewandelt werde.

Aus der aufgefundenen wirklichen Beschaffenheit desselben hebt sich auch der Widerspruch zwischen seiner Bereitung (durch Auskochen) und seiner vermeintlichen Natur:

da er beim Kochen mit Wasser nicht in zwei verschiedene Theile geschieden wird, wie Einige angeben und bei der Destillation mit Wasser erst spät und dann nur wenig ätherisches Oel giebt; er kann daher sehr wohl, wenn er, so wie er aus der Pflanze auskocht und auf die Oberfläche des Wassers kommt, abgenommen wird, in seiner jetzigen Beschaffenheit gewonnen werden. Indessen liegt seine Gewinnungsart überhaupt noch im Ungewissen.

V.

Einige Bemerkungen über den Copaivabalsam [1]).

Von J. G. Schönberg.

Die interessanten Beobachtungen, die mein Freund Lichtenberg vor einiger Zeit über den schwarzen peruanischen Balsam machte, veranlaßten mich, den Copaivabalsam einer ähnlichen Untersuchung zu unterwerfen. Wenn auch die erhaltenen Resultate nicht von so mannigfaltigem Interesse seyn sollten, so verdienen sie doch wol mitgetheilt zu werden, weil sie theils zur Berichtigung herrschender Vorstellungen beitragen, theils zur Bestättigung älterer Erfahrungen dienen können.

1. Acht Unzen Balsam wurden, unter Beobachtung der nöthigen Maßregeln, daß der Hals nicht davon beschmutzt wurde, mit 20 Unzen Wasser in einer gläsernen Retorte, die davon auf $\frac{2}{3}$ erfüllt wurde, eingelegt und nach anlutirter Vorlage der Destillation unterworfen. Als die

1) Vorgelesen in der Pharmaceutischen Gesellschaft zu Berlin, bei der Feier des Stiftungstages derselben im Febr. 1806.

Hitze so hoch gestiegen war, daß das Wasser den Siedpunct erreichte, so erfolgten so starke Stöße und die Dämpfe entwickelten sich, wegen des von dem obenschwimmenden Balsam ausgeübten Drucks, ruckweise in so großen Blasen, daß die Retorte aus dem Sande gehoben und von dem Inhalt in die Vorlage übergespritzt wurde. Die Destillation konnte daher auf diese Weise nicht beendigt werden.

2. Der Inhalt der Retorte wurde daher, noch warm, in eine kleine kupferne Destillirblase gethan, noch eine kleine Vorlage voll Wasser zugegossen und nach aufgesetztem und verklebten Helm die Destillation aus dieser angestellt. Bei Anfang derselben destillirte Wasser und ein helles Oel gleichzeitig. Ersteres war nicht, wie in ähnlichen Fällen, trübe, sondern ganz klar. Sobald eine Vorlage abdestillirt war, wurde eine ähnliche voll Wasser in die Blase nachgegossen, die Destillation fortgesetzt und dies Verfahren so lange wiederholt, bis bei der sechsten Flasche nur noch wenige Tropfen Oel auf dem Wasser schwammen. Die Destillation mußte äußerst vorsichtig geleitet werden, weil der Balsam, wie man dies bei Oeffnung der Tubulatur der Blase bemerken konnte; hoch aufschäumte und, obgleich die letztere nur zum dritten Theil erfüllt war, leicht überschießen konnte.

Das Oel wurde vermittelst eines baumwolleuen Dochtes abgenommen. Es betrug 3 Unzen 2 Drachmen, was mit Bergius's Angabe, der aus 3 Pfund Balsam 20 Unzen erhielt, nahe übereinstimmt. Es war ungefärbt, sehr dünnflüssig, von 0,900 spec. Gewichts (der Balsam hatte 0,950); Geruch und Geschmack waren mit denen des Balsams übereinstimmend, nur beide etwas stärker. Tartarisirter Alkohol nahm es auf, aber viel schwerer als den

Balsam, denn es wurden auf 1 Theil 8 Theile Alkohol erfordert.

4. Vier Unzen Balsam wurden auf gleiche Weise behandelt, wie oben der peruanische in 2. Es waren wenige Tropfen Flüssigkeit übergegangen, die in einigen Tropfen Oel und in 1 oder 2 Tropfen Wasser bestanden. Der Balsam in der Retorte war merklich dunkler an Farbe geworden.

5. Dieselbe Vorrichtung wurde, unter gleichen Maßregeln wie der peruanische Balsam in 3., ins Sandbad gelegt. In einer Hitze, die allmählig bis 90° R. stieg und eine Stunde durch zwischen 90 — 100° erhalten wurde, ging so wenig über, daß der Inhalt der Vorlage (von Versuch 3.) nur um wenige Tropfen vermehrt worden war. In stärkerer Hitze, die zuletzt bis 210° stieg, begann ein Gas sich zu entwickeln und es fielen häufiger Tropfen. Bei dem genannten Grade, fing die Flüssigkeit an, ganz gelinde zu sieden, die Hitze stieg nun noch immer höher, bis zu 230°, worauf das Quecksilber stehen blieb, die Flüssigkeit stark, jedoch ohne Aufschäumen, kochte und unter fortwährender Gasentwickelung die Destillation rasch vor sich ging. Es destillirte ein, nur unmerklich ins Gelbliche spielendes, dünnes Oel, welches später sehr selten mit einem Wassertröpfchen begleitet war. Als der größte Theil des Balsams überdestillirt war, fing das Oel an, gelb zu werden. Die Destillation wurde daher unterbrochen. Der Balsam kochte in diesem Zeitpunkt noch ganz ruhig, ohne Schäumen und floß wie Wasser. Als die Destillation nachher, nach veränderter Vorlage, aufs neue fortgesetzt wurde, gab er, unter Gasentwickelung, noch einen Antheil eines gelben, nachher braunrothen, ziemlich dünnen Oels; in der Retorte, in deren Hals sich eine geringe Menge eines

dicken dunkelbraunen Oels angesetzt hatte, blieb eine leichte glänzende Kohle zurück, die von 4 Unzen Balsam nur 32 Gran wog.

Das in der ersten Periode der Destillation übergegangene brenzliche Oel betrug 3 Unzen ½ Drachme. Es war dünnflüssig, gelblich, von unangenehmen Geruch, den man mit einem Gemisch von recht thranigem Hering und frischem Leder verglich. Bei einer wiederholt damit angestellten Destillation fing es bei 170° R. an zu sieden; die Hitze blieb bei 210° stehen und es wurde ein ähnliches Resultat erhalten: es destillirte ein helles dünnes Oel, es entwickelte sich, jedoch nicht so häufig als bei der Destillation des Balsams, Gas und ein dunkler gefärbtes, dickeres Oel blieb in der Retorte zurück.

Die wenigen Tropfen, ganz ungefärbter, wässriger Flüssigkeit, die mit dem Oel bei der Destillation des Balsams übergegangen waren, rötheten stark das Laccmuspapier und schmeckten sauer.

Das erhaltene Gas betrug 81 Unzenmaaße; 9 davon wurden vom Kalkwasser absorbirt, die übrigen brannten mit starker, gelber, öliger, rußender Flamme.

6. Man denkt sich die natürlichen Balsame gewöhnliche unter dem Begriff einer Zusammensetzung aus ätherischem Oele und Harz. Man hält das Oel für flüchtiger als Wasser und so, meint man, verlasse bei der Destillation mit Wasser das flüchtige Oel das Harz und gehe mit dem Wasser, zum größten Theil schon in der ersten Periode der Destillation, über. Die Resultate der vorhin erzählten Versuche scheinen mir zu beweisen, daß dem also nicht seyn könne. Wir sahen in der Hitze des Dampfbades, einer Hitze, in welcher das Wasser selbst, und manche an-

dere Flüssigkeiten, in beträchtlicher Menge destillirt, keine irgend bedeutende Menge Oel übergehen; wir sahen dies selbst in einer Hitze nicht erfolgen, die weit über den Siedgrad des Wassers stieg, und als es endlich erfolgte, so geschah es unter Erscheinungen einer offenbaren Zersetzung. Man kann den Erfolg bei der Destillation mit Wasser auch nicht füglich einer Mitverflüchtigung zuschreiben, wie wir sehen, daß Phosphor, manche Salze, nach einigen selbst Quecksilber, mit den Wasserdämpfen übergehen: Körper also, die entweder in viel höhern Hitzgraden erst, oder auch für sich gar nicht, destillirbar sind. Denn hier finden wir den übergegangenen Theil, wenigstens so weit als es jetzt bekannt ist, dem rückständigen gleich; beim Balsam aber sehen wir ein wirkliches Zerfallen in zwei Substanzen, die zwar in ihrer Grundbeschaffenheit nicht verschieden sind, (zu einer Klasse gehören) aber doch von einander abweichen, und dieses Zerfallen geht, wenn man auch dem Wasser jene eben erwähnte Mitwirkung nicht abspricht (vielleicht findet eine Auflösung des Oels in dem, nicht bloß durch die Form vom Wasser verschiedenen, Dampfe Statt), dieser doch sicher vorher und ist Erfolg eines anderweitigen chemischen Prozesses, und je nachdem dieser auf eine oder andere Art eingeleitet wird, ist auch jener Erfolg verschieden, und aus dem einfach gemischten Balsam gehen abweichende, der jedesmaligen Modifikation der chemischen Thätigkeit entsprechende Producte hervor.

7. Um nun näher einzusehen, was bei der Destillation des Balsams mit Wasser vorgegangen ist, müssen wir uns noch zu dem Rückstande derselben wenden. Ich bemerkte vorhin, daß der Inhalt der Destillirblase, nachdem mit dem Wasser kein Oel mehr über ging, in eine Schale

ausgegossen wurde. In dem übriggebliebenen Wasser fiel eine graulichgelbe Substanz zu Boden, die nach dem Erkalten spröde und brüchig war, schon in gelinder Wärme z. B. zwischen den Zähnen, sich erweichte, noch den, wiewol schwächern, Geruch des Balsams hatte, übrigens im Aeußern einem Harze glich.

Ein Theil desselben wurde in einer Schale dünn ausgebreitet und 1½ Tage auf einem Ofen ausgetrocknet. Es war zusammengeflossen, bräunlichgelb und ganz klar und durchsichtig, so daß ihm wohl kein Wasser mehr anhängen konnte. ½ Unze davon wurde für sich in einem pneumatischen Apparate der Destillation unterworfen. Es schmolz, es gieng hierauf eine wässerige Flüssigkeit über und ein, Anfangs gelbliches, nachher aber braun und dicker werdendes Oel; zugleich entwickelten sich 38 Unzenmaaße Luft.

Die erhaltene wässerige Flüssigkeit war sauer, sie röthete das Laccmuspapier; ihre Menge war viel bedeutender als die aus 4 Unzen des ganzen Balsams, unter denselben Umständen erhaltene. Das Oel war weit dunkler gefärbt und dicklicher als das aus dem Balsam, auch die zurückgebliebene Kohle war augenscheinlich verhältnißmäßig beträchtlicher als bei Destillation des Balsams. Die erhaltenen 38 Unzenmaaße Gas bestanden aus 8 Maaßen kohlensaurem und 30 Maaßen Kohlenwasserstoffgas; das erstere beträgt hier, im Verhältniß gegen das letztere und gegen die angewandte Substanz abermals mehr, als bei dem Balsam. Nehmen wir zu diesen Resultaten noch, daß das erhaltene Oel beim Verbrennen in einem silbernen Löffel nur einen braungefärbten Rand, das Harz hingegen, unter denselben Umständen, eine beträchtliche Menge schwam-

schwammiger Kohle zurück ließ, so ergiebt sich, daß bei der Destillation des Balsams mit Wasser eine Theilung der Bestandtheile desselben, mit Anhäufung des Wasserstoffs auf der einen, mit Anhäufung des Kohlenstoffs auf der andern Seite, so wie eine stärkere Oxydirung des letztern Theils erfolgte. Ob diese stärkere Säuerung auch durch Versetzung von einem Theil auf den andern entsprang, oder ob sie aus dem Wasser, aus der Wärme zutrat, läßt sich aus den vorhandenen Thatsachen nicht füglich beurtheilen.

8. Salpetersäure wirkt sehr stark auf den Balsam. Es wurde von letzterm ½ Unze mit 2 Unzen Salpetersäure und 1 Unze Wasser der Destillation aus einer Retorte unterworfen. Als das Ganze zum Sieden kam, nahm die saure Flüssigkeit eine gelbe Farbe an, eben solche, jedoch dunklere, der Balsam. Mit der überdestillirenden Flüssigkeit gieng zugleich etwas eines dicklichen, apfelgrünen Oels über, womit auch der ganze Retortenhals, in Gestalt von lauter kleinen Körnchen, überzogen wurde. Der Balsam schäumte sehr auf und immer stärker mit dem Fortgange der Destillation, so daß, obgleich die Retorte nur zum vierten Theil angefüllt war, ein Theil desselben als eine schäumige Masse übergeführt wurde, welche nach dem Erkalten dunkel goldgelb, ins Pomeranzengelbe fallend, spröde und zerreiblich war, und nach dem Auswaschen in heißem Wasser zu einem Harze zusammenfloß, welches sich leicht in Aether und Alkohol auflöste. Dieselbe Beschaffenheit hatte auch der noch in der Retorte zurückgebliebene Antheil. Die Umstände verhinderten mich für jetzt, diesen Versuch auszuführen.

II. Correspondenz; Notizen.

1. Correspondenz.

3.

Copenhagen d. 4. März 1806.

— Volta's Behauptung, daß die Ladungssäule bloß von den, während der Ladung hervorgebrachten Alkali- und Säureschichten herrühren sollte, läßt sich nicht mit den Versuchen vereinigen, selbst wenn es wahr wäre, daß zwei geladene Metalldräthe durch Abwaschen im Wasser ihre Kraft verlören, welches ich aber zu bezweifeln wage. Wäre es aber auch wahr, sage ich, so mußte dieses von irgend einer andern Eigenschaft der electrischen Ladung herrühren, denn, wenn man mehrere, durch Metalldräthe verbundene Wasserröhren mit einer galvanischen Säule in Verbindung setzt, sie aber nach einigen Minuten wieder davon trennet, so wirken die äußersten Drähte eines solchen Röhrenapparats galvanisch, auch nachdem man das Wasser darin mehrmals geschüttelt hat. Die Drähte können bei diesem Versuche aus Platin seyn, wo keine Oxydation des Metalls statt findet. Ich habe sehr oft zwej Platindrähte zwischen alkalinischen Schichten, die mit der Säule in Verbindung standen, geladen, darauf sie sorgfältig abgetrocknet, und sie doch sehr wirksam gefunden. Mit solchen geladenen Drähten wurden oft sehr viele Versuche nach einander, auf Frösche und auf der Zunge gemacht, und die Drähte oft abgewischt, ohne daß sie ihre Kraft verloren. Ohnedies mußte in diesen Versuchen an beiden Drähten so viel Alkali seyn, daß die Wirkung der hervorgebrachten Säure durchaus unbedeutend seyn mußte. Ich habe in diesem Augenblicke keine Frösche, daher kann ich den Voltaischen Versuch nicht wiederholen, sobald es aber möglich ist, soll es geschehen.

Die Beschreibung und Zeichnung des Thermometers,

welches H. Jürgensen hieselbst erfunden hat, habe ich Ihnen erst jetzt mittheilen können. Es ist natürlich, daß das Prinzip darin nicht neu seyn kann, die Form aber, und besonders der innere Mechanismus scheint mir sehr vorzüglich. Von außen hat es ganz die Form einer Uhr und ist daher sehr tragbar. Diese Form hat es aber doch mit mehreren in der Schweiz verfertigten gemein. Die Art aber es zu reguliren, die Form der Feder, und mehr dergleichen hat es ganz für sich. Die ganz besonders sorgfältige Ausführung, wie es aus seinen Händen kommt, ist noch eine Empfehlung mehr.

Das wesentlichste Stück dieses Thermometers ist eine gekrümmte Feder (Taf. II. Fig. 2. accc), welche aus Messing und Stahl so zusammengelöthet ist, daß jenes die innere dieses die äußere Krümmung ausmacht. AA ist der Ring woran das Ganze befestigt ist. b. ist eine Schraube, auf deren Spitze, wie in der Figur zu sehen, das eine Ende der Feder wirken kann. Durch die Wärme wird sich die innere Krümmung mehr ausdehnen als die äußere, wodurch die Krümmung der ganzen Feder offenbar geringer wird, so daß sie weniger auf jene Spitze der Schraube wirkt. Die Kälte bewirkt eben das Gegentheil. Aus der Figur wird man nun leicht verstehen, wie der gezähnte Cirkelbogen gg, welcher Fig. 5. im Großen abgebildet ist, durch die veränderte Krümmung der Feder, seine Lage verändern muß, und dadurch das gezähnte Rad C. (Fig. 2.), welches aber nur in Figur 5. zu sehen ist, umdrehet. Auf diesem Rade ist nun der Zeiger befestigt, wie in der ersten Fig. dargestellt ist. Die Eintheilung der Grade ist leicht zu verstehen. Wie die Schraube b. hin und her geschoben wird, so vermehrt oder vermindert sich auch der Druck der Feder, und dieses dient zur Regulirung des Instruments. Durch die Schraube e. (Fig. 5), ist es aber möglich den Wagebalken, worauf die Feder wirkt zu verlängern oder zu verkürzen, indem der Schieber worin die Schraube befestigt ist, hin und her geschoben wird. Hierdurch wird das Thermometer willkührlich mehr oder weniger sensibel gemacht. Fig. 3. zeiget den Schieber von Vorne, Fig. 4 aber von der Seite.

Die Spiralfeder, welche Fig. 1 um den Zeiger zu sehen ist, stehet mit dem Getriebe, welches den Zeiger umdrehet, in Verbindung, und ist ganz so lebhaft, wie ähnliche Spi-

ralfedern in den Uhren. Sie dient dazu die Schraube b. (Fig. 2) beständig gegen die große Feder anzudrücken.

Es ist offenbar genug, daß dieses Thermometer als Reisethermometer weit den gewöhnlichen, so leicht zerbrechlichen, vorzuziehen ist. Auch ist es sehr angenehm und nützlich, daß die Grade so scharf abgeschnitten werden, daß man nie über einen Zehntheil mehr oder weniger in Zweifel seyn kann. Es ist daher auch gewiß als meteoroskopisches Instrument sehr zu empfehlen. Es wäre auch leicht so einzurichten, daß es seinen Gang selbst beschriebe; es ist zwar nicht sehr sensibel: dieses kommt aber von der blanken Fläche her. Der Künstler wird sie daher künftig schwarz anlaufen lassen. Um in den Ländern, wo das Quecksilber oft gefriert, woher wir nicht viele thermometrische Versuche haben, Observationen anzustellen. wäre dieses Instrument auch vorzüglich geschickt. Ein längerer Gebrauch wird uns näher mit den Vortheilen und Mängeln desselben bekannt machen. Oersted.

4.

Arcueil bei Paris d. 8. März 1806.

— Was den Essigäther betrifft, so behaupten mehrere Chemiker, daß man ihn wirklich erhalte, wenn man die Destillation des Gemenges 3 bis 4 Mahl wiederholt. Dies müßte man vielleicht noch thun.

Ihre sonderbare Beobachtung über die concentrirte Essigsäure scheint mir zu beweisen, daß die, von Natur gasförmige, Säure eines gewissen Antheils Wasser bedarf, um die möglichst größte Verdichtung zu erleiden. In diesem Falle würden Sie das spezifische Gewicht derjenigen, welche von 1,055 war, durch Zusatz von ein wenig Wasser vergrößern.

Die Hrn. Clement und Desormes haben eine Reihe von Analysen über das Ultramarin, oder die blaue Farbe aus dem Lasurstein angestellt; in dem reinsten fanden sie

Kieselerde — — — —	35,8
Thonerde — — — —	34,8
Natron — — — —	22,2
Schwefel — — — —	3,1
kohlensauren Kalk — — —	3,1
	100

keine Spur von Eisen.

Dieselben haben gezeigt, daß man dem gewöhnlichen

Alaun die Eigenschaften des römischen gebe, wenn man ihn mäßig glüht und ihn wiederum krystallisiren läßt. [1])

Berthollet.

2. Notizen.

8. Preisaufgaben.

a. Preis für die Erforschung der Andronie Winterl's.

Die Königliche Dänische Gesellschaft der Wissenschaften in Kopenhagen hat eine goldene Medaille von 100 Thlr. als Preis für die beste Beantwortung folgender Frage ausgesetzt:

> Welche sind, nach genau angestellten Versuchen, die chemischen Eigenschaften des Körpers, welchen der berühmte Winterl gefunden zu haben glaubt, und den er Andronia nennt; und wie weit kann aus diesen Eigenschaften sowohl die Verschiedenheit der Andronia von der Kieselerde als das Verhältniß jenes Körpers zum Kohlenstoff und Stickstoff hergeleitet werden?

Die Gesellschaft wünscht eine vollständige experimentale Untersuchung der Andronia zu erhalten. Die Versuche müssen so pünktlich beschrieben seyn, daß dieselben sicher nachgemacht werden können, und zur Bestättigung der Versuche müssen auch Proben der dadurch gewonnenen wichtigsten Producte zugleich eingesandt werden.

Im Falle, daß der Erfolg dieser Untersuchung der Erfahrung des ruhmwürdigen Winterl's widerspräche, so erwartet die Gesellschaft, daß es durch Versuche dargethan werde, in welchen Thatsachen der erwähnte Naturforscher sich betrogen habe.

Die Abhandlungen können in deutscher, französischer und lateinischer Sprache abgefaßt, und müssen vor dem 31sten December, 1807 an den Secretair der Gesellschaft den Herrn Justizrath und Professor Bugge, postfrei eingesandt werden.

---

1) Dasselbe Verfahren theilte mir schon vor einigen Jahren Hr. Geh. Rath Hermbstädt mit. Er leitete die Wirksamkeit desselben von der Ausscheidung des Eisenoxydes ab, die nur auf diese Art vollständig geschehen könne, so wie dadurch auch wol ein Antheil überschüssiger Säure, die bisweilen, abgesehen von derjenigen, die zur Constitution des Alauns, als eines relativ neutralen Salzes, gehört, in dem Alaun befindlich ist, abgeschieden würde. G.

b. Preisaufgaben Holländischer gelehrten Gesellschaften vom Jahre 1805.

α. Zweite Klasse der Teyler'schen Stiftung zu Haarlem.

Wiederholte Preisfrage.

In der Versammlung, welche die Direktoren und Mitglieder den 28sten Octob. hielten, machten sie unter andern bekannt, es seyen auf die Frage, betreffend die Identität oder Nichtidentität des Licht- und Wärmestoffes, (s. dieses Journals Bd. 2. S. 696. 697.) zwey oberflächliche, die Frage nicht erschöpfende Antworten eingegangen, die man des Preises nicht werth gefunden habe.

Man beschloß, diese Frage, unter den, a. a. O. angeführten Bedingungen, aufs Neue aufzugeben. Sie ist zu beantworten vor dem ersten April 1807.

β Seeländische Gesellschaft der Wissenschaften zu Vliessingen.

Sie hielt, unter dem Vorsitze ihres Direktors, des Herrn N. C. Lambrechtsen, am 30sten Octb. in dem Museum zu Middelburg ihre jährliche allgemeine Versammlung.

Sie verspricht unter andern demjenigen eine goldene, mit ihrem Stempel geprägte Denkmünze, dreißig Dukaten an Werth, der ihr vor dem ersten Januar 1807 zusenden wird:

> Eine gedrängte literarische Geschichte der Naturkunde in der Batavischen Republick, von ihrer ersten Kultur in derselben an, bis auf den heutigen Tag; worin angegeben werden die Entdeckungen, Fortschritte und Schriften, sowohl der nationalen Bataver, als der unter ihnen nationalisirten Ausländer; folglich auch die allmäligen Schicksale dieser Wissenschaft selbst, nebst allem, was dazu dienen kann, die literarische Geschichte der Naturkunde in der Batavischen Republick in einem gedrängten und deutlichen Abrisse, unter Bestätigung der Daten durch Anführung der Quellen oder Autoritäten, darzustellen.

Sie will hier das Wort Naturkunde im weitern Sinne als Naturlehre genommen, und nicht bloß Naturgeschichte darunter verstanden wissen. Es soll auch auf die Mathematik keine Rücksicht dabei genommen werden.

Außer den bekannten, bei dergleichen Gesellschaften üblichen Bedingungen, wohin z. B. gehört, daß die Bewerbungsschriften leserlich geschrieben seyn müssen, verlangt die Gesellschaft: daß sie in niederdeutscher, lateinischer oder französischer Sprache abgefaßt, daß sie mit einem Duplikat oder einer Abschrift versehen, und daß sie, zur festgesetzten Zeit, an ihren Sekretair, den Hrn. A. Dryfhout zu Middelburg, gesendet werden.

8 a. Ueber Apparate zur Gasentbindung durch Auflösung.

von A. F. Gehlen.

Unter den jetzigen Umständen ist wol, zum Theil, eine Verbesserung des Apparats, eine Beförderung der Fortschritte der Wissenschaft selbst. Man muß sich aber dabei so viel wie möglich dafür hüten, daß durch Kostbarkeit, Zusammengesetztheit, und daher schwierige Herbeischaffung, den meisten Experimentatoren der Zutritt dazu abgeschnitten werde.

Zur Entwickelung von Gasarten, durch Auflösung, hat man sich bisher verschiedener Vorrichtungen bedient. Die gewöhnlichste ist die einer Flasche, in der Form eines zugespitzten Kegels, mit zwei Oefnungen, deren eine die Spitze des Kegels ausmacht, die andere (eine aufgesetzte Tubulatur) nahe unter demselben zur Seite sich befindet; In die erstere wird ein Trichter, mit eingesmirgeltem langen Stöpsel, eingerieben, in die letztere eine S förmige Leitungsröhre. Jener Trichter dient zur Aufnahme der gasentbindenden Säure, die man nach und nach, durch Lüftung des Stöpsels, in die, den gasausgebenden Körper enthaltende, Flasche laufen läßt, und welche zugleich den Zutritt der Atmosphäre abhält. Diese Vorrichtung hat die Unbequemlichkeit (außer, daß sie sich nicht jeder überall leicht verschaffen kann), daß während des Zulassens der Säure Luft entweicht, und daß dieses, wenn man etwa eine concentrirte Säure anwendet, wegen der Schnelligkeit der Entbindung, oft mit solcher Heftigkeit geschieht, daß die Säure verspritzt wird. Herr A. N. Scherer machte daher eine andere solche, sehr vorzügliche, Vorrichtung bekannt (S. die 4te Kupfertafel und S. 272 im 1 Bd. seines Journals), welche die Meisten sich aber noch schwieriger verschaffen können, als die ersterwähnte.

Ich habe mich daher zu solchen Gasentbindungen der, Taf. II. Fig. 6, abgebildeten Vorrichtung bedient, die

man in jedes Stöpselglas befestigen kann. Die Vorrichtung ist aus der Figur deutlich: sie besteht nämlich in einem heberförmigen Trichter, der luftdicht durch einen Kork c befestigt wird, und an welchen eine S förmige Röhre geschmolzen ist (die aber am Befestigungsort etwas mehr in die Höhe gehen muss, damit keine Säure hineinfließe.) Solche, welche nicht Glas blasen können, oder nicht Gelegenheit dazu haben, müssen die S förmige und die heberförmige Röhre sich selbst über glühenden Kohlen biegen (was sehr gut von Statten geht) und sie luftdicht in einem doppelt durchbohrten Kork befestigen. Man hat dieser Vorrichtung den Vorwurf gemacht, daß hydrostatischen Gesetzen gemäß alle Flüssigkeit auf einmal in das Gefäß hineinfließen müsse. Dies geschieht anfangs aber nur alsdann, wenn so viel Säure auf einmal hineingegossen wird, daß der niedersteigende lange Schenkel oben ganz ausgefüllt wird, nicht aber, wenn die Flüssigkeit nur an der Wand herabläuft, späterhin geschieht es auch wegen des von dem Gas ausgeübten Gegendrucks nicht.

Bei genau anzustellenden Versuchen muß man aber auch alle Luft der Gefäße ausschließen. Hier muß man anders verfahren: Man schüttet die luftausgebende Substanz in das Entwickelungsgefäß, füllet dieses mit ausgekochtem Wasser ganz an, drückt nun den Pfropfen mit dem luftdicht darin befestigten Heber und S Röhre fest hinein, und verkittet das Ganze, nachdem es abgetrocknet ist. Der Heber muß hier bis nahe auf die gasausgebende Substanz, die S Röhre bis etwa zum 4 Theil in das Glas reichen, und mit dem andern Ende gleich in die Wanne gebracht werden. Durch das Eindrücken des schließenden Pfropfens in die ganz gefüllte Flasche wird die in der Röhre befindliche Luft ausgetrieben. Man saugt nun Wasser in den Heber auf, bis es an das untere Ende des aufsteigenden Schenkels reicht, hält dann die S Röhre zu, gießt den genannten Schenkel langsam voll Säure, und öffnet nun wieder etwas die S Röhre. Es wird so lange Säure nachgegossen, bis sich Gas entwickelt, welches erst das oben im Glase befindliche Wasser herausdrängt, ehe es selbst durch die S Röhre heraustritt. Jeder Experimentator wird sich leicht durch den Versuch Bekanntschaft mit der Manipulation verschaffen, und die unter verschiedenen Umständen nöthigen Modificationen anzubringen wissen.

Chemisch = Literarischer Anzeiger.

Archiv der Brennmaterialersparniß für Baumeister, Maurermeister und Töpfermeister: Herausgegeben von J. K. P. Grimm, Prof. der Physik und Mathematik an der Ritterakademie zu Liegnitz. Ersten Bandes erstes Stück. Mit 2 Kupfertafeln. Liegnitz und Leipzig, bei David Siegert 1805.

Der Verfasser hat die Absicht in diesem Archiv Alles zu sammeln, was auf den genannten Gegenstand Bezug hat, um es zu besserer Benutzung und allgemeinerer Kenntniß zu bringen.

Die Hefte sollen, nach dem Vorrath an Materialien, zu unbestimmten Zeiten erscheinen. Von drei Abschnitten, unter welche der Inhalt gebracht wird, soll der erste ausführliche Abhandlungen, der zweite kleinere Aufsätze (worin schon bekannte Feuerungsanstalten gewürdigt und nöthige Verbesserungen angegeben, neue Feuerungsanstalten, so wie erprobte alte beschrieben, auch Nachträge von Schriftstellern zu herausgegebenen Schriften mitgetheilt werden sollen), der dritte endlich raisonnirende Anzeigen von Schriften über Brennmaterialersparniß und Feuerungsanstalten enthalten. Dieses erste Heft enthält: A. I. Von den physikalischen Lehrsätzen, auf welche sich die zweckmäßig eingerichteten Feuerungsanstalten gründen müssen; B. I. Einige Erfahrungen über Oefen; II. Ueber Kesselfeuerungen; C. Anzeigen von 15 Schriften.

An das mineralogische Publikum.

Taschenbuch für die gesammte Mineralogie.

Mit steigendem Interesse wird das Studium der Mineralogie betrieben. An die älteren Erfahrungen reihen sich die neueren,

und nicht ohne Schwierigkeiten verfolgt man die Wissenschaft in ihrem stetem Fortschreiten. Man gelangt nur mit Mühe zum Besitze alles dessen, was in den verschiedenen Zweigen derselben geleistet wird, und doch ist es unbedingte Nothwendigkeit, mit der Kenntniß ihres vorigen Zustandes die des gegenwärtigen zu vereinigen.

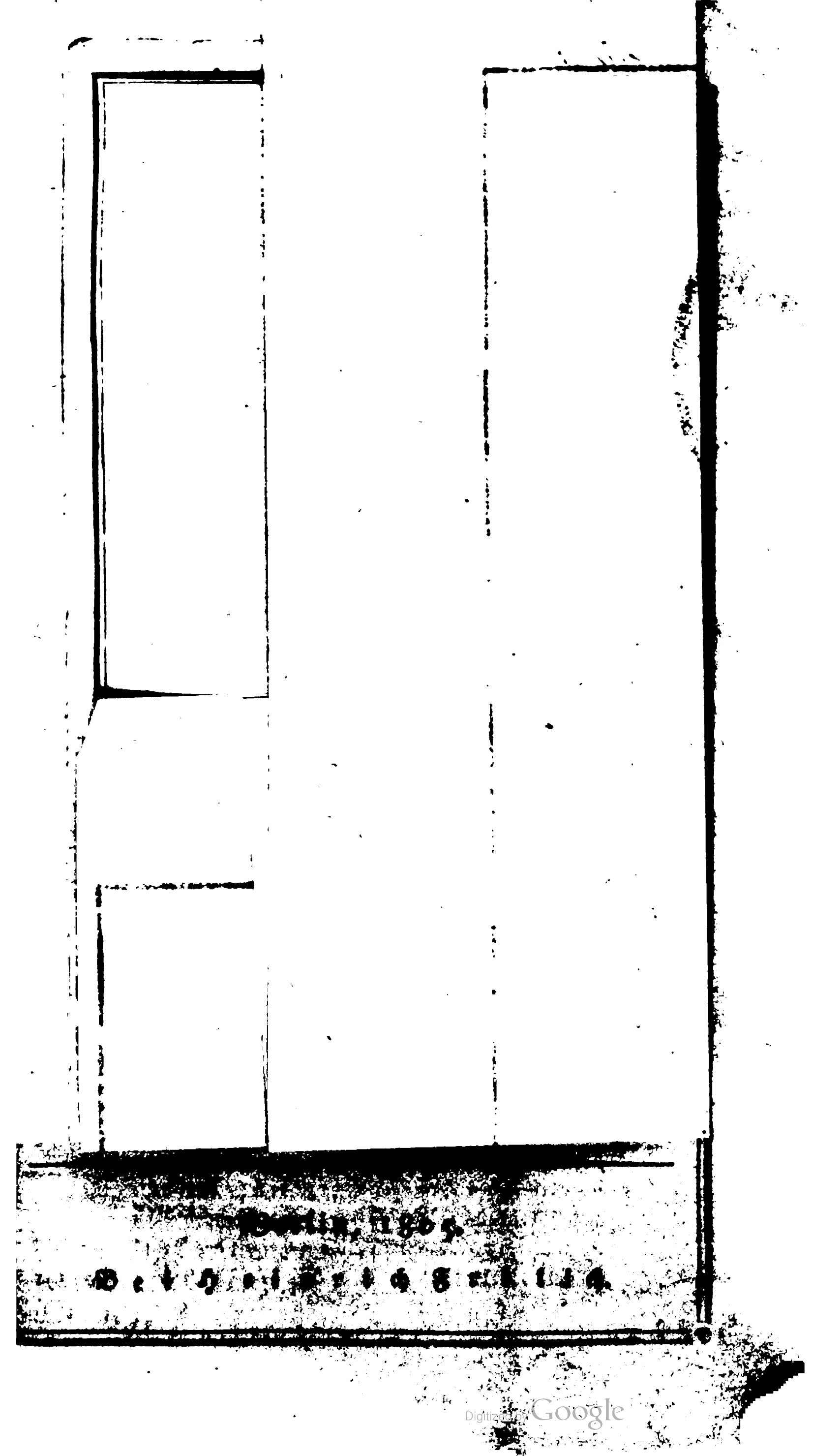
Von diesem Gesichtspunkte aus, wünschte ich ein Unternehmen, betrachtet zu wissen, bei welchem mich nur die Liebe zur Wissenschaft leitet.

Das Taschenbuch für die gesammte Mineralogie wird mit dem Anfange eines jeden Jahres erscheinen. Zur Aufnahme ungedruckter Abhandlungen sind zwei Drittheile eines jeden Jahrganges bestimmt. Mit diesen verbinde ich eine vollständige Darstellung alles dessen, was im Gebiete dieser Wissenschaft, im Zeitraume eines Jahres geleistet worden. Das Taschenbuch soll eine Niederlage aller vorhandenen Untersuchungen des In- und Auslandes, ein Repertorium alles Wissenswürdigen in der Mineralogie werden. An die Darstellung aller wichtigen Entdeckungen, schließt sich eine Uebersicht der neuen Litteratur an.

Die gütigen Zusagen verdienstvoller Mineralogen, mich durch Beiträge zu unterstützen, die billigende Aufnahme, welche competente Richter meinem Plane gönnten, lassen mich den glücklichsten Erfolg meiner Erwartungen hoffen.

Der erste Jahrgang erscheint im Monate Januar des künftigen Jahres. Hanau, im März 1806.

C. C. Leonhard.



Berlin, 1865.

[illegible]

Inhalt.

I. Abhandlungen. Seite

Verbesserungen.

Auf dem letzten Bogen dieses Heftes ist das Pagina in 587 — 602 umzuändern.

Die beiden letzten Notizen sind mit 10. und 11. zu bezeichnen.

man in jedes Stöpselglas befestigen kann. Die Vorrichtung ist aus der Figur deutlich: sie besteht nämlich in einem heberförmigen Trichter, der luftdicht durch einen Kork c befestigt wird, und an welchen eine S förmige Röhre geschmolzen ist (die aber am Befestigungsort etwas mehr in die Höhe gehen muss, damit keine Säure hineinfließe.) Solche, welche nicht Glas blasen können, oder nicht Gelegenheit dazu haben, müssen die S förmige und die heberförmige Röhre sich selbst über glühenden Kohlen biegen (was sehr gut von Statten geht) und sie luftdicht in einem doppelt durchbohrten Kork befestigen. Man hat dieser Vorrichtung den Vorwurf gemacht, daß hydrostatischen Gesetzen gemäß alle Flüssigkeit auf einmal in das Gefäß hineinfließen müsse. Dies geschieht anfangs aber nur alsdann, wenn so viel Säure auf einmal hineingegossen wird, daß der niedersteigende lange Schenkel oben ganz ausgefüllt wird, nicht aber, wenn die Flüssigkeit nur an der Wand herabläuft, späterhin geschieht es auch wegen des von dem Gas ausgeübten Gegendrucks nicht.

Bei genau anzustellenden Versuchen muß man aber auch alle Luft der Gefäße ausschließen. Hier muß man anders verfahren: Man schüttet die luftausgebende Substanz in das Entwickelungsgefäß, füllet dieses mit ausgekochtem Wasser ganz an, drückt nun den Pfropfen mit dem luftdicht darin befestigten Heber und S Röhre fest hinein, und verkittet das Ganze, nachdem es abgetrocknet ist. Der Heber muß hier bis nahe auf die gasausgebende Substanz, die S Röhre bis etwa zum 4 Theil in das Glas reichen, und mit dem andern Ende gleich in die Wanne gebracht werden. Durch das Eindrücken des schließenden Pfropfens in die ganz gefüllte Flasche wird die in der Röhre befindliche Luft ausgetrieben. Man saugt nun Wasser in den Heber auf, bis es an das untere Ende des aufsteigenden Schenkels reicht, hält dann die S Röhre zu, gießt den genannten Schenkel langsam voll Säure, und öffnet nun wieder etwas die S Röhre. Es wird so lange Säure nachgegossen, bis sich Gas entwickelt, welches erst das oben im Glase befindliche Wasser herausdrängt, ehe es selbst durch die S Röhre heraustritt. Jeder Experimentator wird sich leicht durch den Versuch Bekanntschaft mit der Manipulation verschaffen, und die unter verschiedenen Umständen nöthigen Modificationen anzubringen wissen.

Chemisch-Literarischer Anzeiger.

Archiv der Brennmaterialersparniß für Baumeister, Maurermeister und Töpfermeister: Herausgegeben von J. K. P. Grimm, Prof. der Physik und Mathematik an der Ritterakademie zu Liegnitz. Ersten Bandes erstes Stück. Mit 2 Kupfertafeln. Liegnitz und Leipzig, bey David Siegert 1805.

Der Verfasser hat die Absicht in diesem Archiv Alles zu sammeln, was auf den genannten Gegenstand Bezug hat, um es zu besserer Benutzung und allgemeinerer Kenntniß zu bringen.

Die Hefte sollen, nach dem Vorrath an Materialien, zu unbestimmten Zeiten erscheinen. Von drei Abschnitten, unter welche der Inhalt gebracht wird, soll der erste ausführliche Abhandlungen, der zweite kleinere Aufsätze (worin schon bekannte Feuerungsanstalten gewürdigt und nöthige Verbesserungen angegeben, neue Feuerungsanstalten, so wie erprobte alte beschrieben, auch Nachträge von Schriftstellern zu herausgegebenen Schriften mitgetheilt werden sollen), der dritte endlich raisonnirende Anzeigen von Schriften über Brennmaterialersparniß und Feuerungsanstalten enthalten. Dieses erste Heft enthält: A. I. Von den physikalischen Lehrsätzen, auf welche sich die zweckmäßig eingerichteten Feuerungsanstalten gründen müssen; B. I. Einige Erfahrungen über Oefen; II. Ueber Kesselfeuerungen; C. Anzeigen von 15 Schriften.

An das mineralogische Publikum.

Taschenbuch für die gesammte Mineralogie.

Mit steigendem Interesse wird das Studium der Mineralogie betrieben. An die älteren Erfahrungen reihen sich die neueren,

dicken dunkelbraunen Oels angesetzt hatte, blieb eine leichte glänzende Kohle zurück, die von 4 Unzen Balsam nur 32 Gran wog.

Das in der ersten Periode der Destillation übergegangene brenzliche Oel betrug 3 Unzen ½ Drachme. Es war dünnflüssig, gelblich, von unangenehmen Geruch, den man mit einem Gemisch von recht thranigem Hering und frischem Leder verglich. Bei einer wiederholt damit angestellten Destillation fing es bei 170° R. an zu sieden; die Hitze blieb bei 210° stehen und es wurde ein ähnliches Resultat erhalten: es destillirte ein helles dünnes Oel, es entwickelte sich, jedoch nicht so häufig als bei der Destillation des Balsams, Gas und ein dunkler gefärbtes, dickeres Oel blieb in der Retorte zurück.

Die wenigen Tropfen, ganz ungefärbter, wässriger Flüssigkeit, die mit dem Oel bei der Destillation des Balsams übergegangen waren, rötheten stark das Laccmuspapier und schmeckten sauer.

Das erhaltene Gas betrug 81 Unzenmaaße; 9 davon wurden vom Kalkwasser absorbirt, die übrigen brannten mit starker, gelber, öliger, rußender Flamme.

6. Man denkt sich die natürlichen Balsame gewöhnliche unter dem Begriff einer Zusammensetzung aus ätherischem Oele und Harz. Man hält das Oel für flüchtiger als Wasser und so, meint man, verlasse bei der Destillation mit Wasser das flüchtige Oel das Harz und gehe mit dem Wasser, zum größten Theil schon in der ersten Periode der Destillation, über. Die Resultate der vorhin erzählten Versuche scheinen mir zu beweisen, daß dem also nicht seyn könne. Wir sahen in der Hitze des Dampfbades, einer Hitze, in welcher das Wasser selbst, und manche an-

dere Flüssigkeiten, in beträchtlicher Menge destillirt, keine irgend bedeutende Menge Oel übergehen; wir sahen dies selbst in einer Hitze nicht erfolgen, die weit über den Siedgrad des Wassers stieg, und als es endlich erfolgte, so geschah es unter Erscheinungen einer offenbaren Zersetzung. Man kann den Erfolg bei der Destillation mit Wasser auch nicht füglich einer Mitverflüchtigung zuschreiben, wie wir sehen, daß Phosphor, manche Salze, nach einigen selbst Quecksilber, mit den Wasserdämpfen übergehen: Körper also, die entweder in viel höhern Hitzgraden erst, oder auch für sich gar nicht, destillirbar sind. Denn hier finden wir den übergegangenen Theil, wenigstens so weit als es jetzt bekannt ist, dem rückständigen gleich; beim Balsam aber sehen wir ein wirkliches Zerfallen in zwei Substanzen, die zwar in ihrer Grundbeschaffenheit nicht verschieden sind, (zu einer Klasse gehören) aber doch von einander abweichen, und dieses Zerfallen geht, wenn man auch dem Wasser jene eben erwähnte Mitwirkung nicht abspricht (vielleicht findet eine Auflösung des Oels in dem, nicht bloß durch die Form vom Wasser verschiedenen, Dampfe Statt), dieser doch sicher vorher und ist Erfolg eines anderweitigen chemischen Prozesses, und je nachdem dieser auf eine oder andere Art eingeleitet wird, ist auch jener Erfolg verschieden, und aus dem einfach gemischten Balsam gehen abweichende, der jedesmaligen Modifikation der chemischen Thätigkeit entsprechende Producte hervor.

7. Um nun näher einzusehen, was bei der Destillation des Balsams mit Wasser vorgegangen ist, müssen wir uns noch zu dem Rückstande derselben wenden. Ich bemerkte vorhin, daß der Inhalt der Destillirblase, nachdem mit dem Wasser kein Oel mehr über ging, in eine Schale

ausgegossen wurde. In dem übriggebliebenen Wasser fiel eine graulichgelbe Substanz zu Boden, die nach dem Erkalten spröde und brüchig war, schon in gelinder Wärme z. B. zwischen den Zähnen, sich erweichte, noch den, wiewol schwächern, Geruch des Balsams hatte, übrigens im Aeußern einem Harze glich.

Ein Theil desselben wurde in einer Schale dünn ausgebreitet und 1½ Tage auf einem Ofen ausgetrocknet. Es war zusammengeflossen, bräunlichgelb und ganz klar und durchsichtig, so daß ihm wohl kein Wasser mehr anhängen konnte. ½ Unze davon wurde für sich in einem pneumatischen Apparate der Destillation unterworfen. Es schmolz, es gieng hierauf eine wässerige Flüssigkeit über und ein, Anfangs gelbliches, nachher aber braun und dicker werdendes Oel; zugleich entwickelten sich 38 Unzenmaaße Luft.

Die erhaltene wässerige Flüssigkeit war sauer, sie röthete das Laccmuspapier; ihre Menge war viel bedeutender als die aus 4 Unzen des ganzen Balsams, unter denselben Umständen erhaltene. Das Oel war weit dunkler gefärbt und dicklicher als das aus dem Balsam, auch die zurückgebliebene Kohle war augenscheinlich verhältnißmäßig beträchtlicher als bei Destillation des Balsams. Die erhaltenen 38 Unzenmaaße Gas bestanden aus 8 Maaßen kohlensaurem und 30 Maaßen Kohlenwasserstoffgas; das erstere beträgt hier, im Verhältniß gegen das letztere und gegen die angewandte Substanz abermals mehr, als bei dem Balsam. Nehmen wir zu diesen Resultaten noch, daß das erhaltene Oel beim Verbrennen in einem silbernen Löffel nur einen braungefärbten Rand, das Harz hingegen, unter denselben Umständen, eine beträchtliche Menge

schwam-

schwammiger Kohle zurück ließ, so ergiebt sich, daß bei der Destillation des Balsams mit Wasser eine Theilung der Bestandtheile desselben, mit Anhäufung des Wasserstoffs auf der einen, mit Anhäufung des Kohlenstoffs auf der andern Seite, so wie eine stärkere Oxydirung des letztern Theils erfolgte. Ob diese stärkere Säuerung auch durch Versetzung von einem Theil auf den andern entsprang, oder ob sie aus dem Wasser, aus der Wärme zutrat, läßt sich aus den vorhandenen Thatsachen nicht füglich beurtheilen.

8. Salpetersäure wirkt sehr stark auf den Balsam. Es wurde von letzterm ½ Unze mit 2 Unzen Salpetersäure und 1 Unze Wasser der Destillation aus einer Retorte unterworfen. Als das Ganze zum Sieden kam, nahm die saure Flüssigkeit eine gelbe Farbe an, eben solche, jedoch dunklere, der Balsam. Mit der überdestillirenden Flüssigkeit gieng zugleich etwas eines dicklichen, apfelgrünen Oels über, womit auch der ganze Retortenhals, in Gestalt von lauter kleinen Körnchen, überzogen wurde. Der Balsam schäumte sehr auf und immer stärker mit dem Fortgange der Destillation, so daß, obgleich die Retorte nur zum vierten Theil angefüllt war, ein Theil desselben als eine schäumige Masse übergeführt wurde, welche nach dem Erkalten dunkel goldgelb, ins Pomeranzengelbe fallend, sprode und zerreiblich war, und nach dem Auswaschen in heißem Wasser zu einem Harze zusammenfloß, welches sich leicht in Aether und Alkohol auflöste. Dieselbe Beschaffenheit hatte auch der noch in der Retorte zurückgebliebene Antheil. Die Umstände verhinderten mich für jetzt, diesen Versuch auszuführen.

II. Correspondenz; Notizen.

1. Correspondenz.

3.

Copenhagen d. 4. März 1806.

— Volta's Behauptung, daß die Ladungssäule bloß von den, während der Ladung hervorgebrachten Alkali- und Säureschichten herrühren sollte, läßt sich nicht mit den Versuchen vereinigen, selbst wenn es wahr wäre, daß zwei geladene Metalldräthe durch Abwaschen im Wasser ihre Kraft verlören, welches ich aber zu bezweifeln wage. Wäre es aber auch wahr, sage ich, so müßte dieses von irgend einer andern Eigenschaft der electrischen Ladung herrühren, denn, wenn man mehrere, durch Metalldräthe verbundene Wasserröhren mit einer galvanischen Säule in Verbindung setzt, sie aber nach einigen Minuten wieder davon trennet, so wirken die äußersten Drähte eines solchen Röhrenapparats galvanisch, auch nachdem man das Wasser darin mehrmals geschüttelt hat. Die Drähte können bei diesem Versuche aus Platin seyn, wo keine Oxydation des Metalls statt findet. Ich habe sehr oft zwei Platindrähte zwischen alkalinischen Schichten, die mit der Säule in Verbindung standen, geladen, darauf sie sorgfältig abgetrocknet, und sie doch sehr wirksam gefunden. Mit solchen geladenen Drähten wurden oft sehr viele Versuche nach einander, auf Frösche und auf der Zunge gemacht, und die Drähte oft abgewischt, ohne daß sie ihre Kraft verloren. Ohnedies mußte in diesen Versuchen an beiden Drähten so viel Alkali seyn, daß die Wirkung der hervorgebrachten Säure durchaus unbedeutend seyn mußte. Ich habe in diesem Augenblicke keine Frösche, daher kann ich den Voltaischen Versuch nicht wiederholen, sobald es aber möglich ist, soll es geschehen.

Die Beschreibung und Zeichnung des Thermometers,

welches H. Jürgensen hieselbst erfunden hat, habe ich Ihnen erst jetzt mittheilen können. Es ist natürlich, daß das Prinzip darin nicht neu seyn kann, die Form aber, und besonders der innere Mechanismus scheint mir sehr vorzüglich. Von außen hat es ganz die Form einer Uhr und ist daher sehr tragbar. Diese Form hat es aber doch mit mehreren in der Schweiz verfertigten gemein. Die Art aber es zu reguliren, die Form der Feder, und mehr dergleichen hat es ganz für sich. Die ganz besonders sorgfältige Ausführung, wie es aus seinen Händen kommt, ist noch eine Empfehlung mehr.

Das wesentlichste Stück dieses Thermometers ist eine gekrümmte Feder (Taf. II. Fig. 2. accc), welche aus Messing und Stahl so zusammengelöthet ist, daß jenes die innere dieses die äußere Krümmung ausmacht. AA ist der Ring woran das Ganze befestigt ist. b. ist eine Schraube, auf deren Spitze, wie in der Figur zu sehen, das eine Ende der Feder wirken kann. Durch die Wärme wird sich die innere Krümmung mehr ausdehnen als die äußere, wodurch die Krümmung der ganzen Feder offenbar geringer wird, so daß sie weniger auf jene Spitze der Schraube wirkt. Die Kälte bewirkt eben das Gegentheil. Aus der Figur wird man nun leicht verstehen, wie der gezähnte Cirkelbogen gg, welcher Fig. 5. im Großen abgebildet ist, durch die veränderte Krümmung der Feder, seine Lage verändern muß, und dadurch das gezähnte Rad C. (Fig. 2.), welches aber nur in Figur 5. zu sehen ist, umdrehet. Auf diesem Rade ist nun der Zeiger befestigt, wie in der ersten Fig. dargestellt ist. Die Eintheilung der Grade ist leicht zu verstehen. Wie die Schraube b. hin und her geschoben wird, so vermehrt oder vermindert sich auch der Druck der Feder, und dieses dient zur Regulirung des Instruments. Durch die Schraube e. (Fig. 5), ist es aber möglich den Wagebalken, worauf die Feder wirkt zu verlängern oder zu verkürzen, indem der Schieber worin die Schraube befestigt ist, hin und her geschoben wird. Hierdurch wird das Thermometer willkührlich mehr oder weniger sensibel gemacht. Fig. 3. zeiget den Schieber von Vorne, Fig. 4 aber von der Seite.

Die Spiralfeder, welche Fig. 1 um den Zeiger zu sehen ist, stehet mit dem Getriebe, welches den Zeiger umdrehet, in Verbindung, und ist ganz so lebhaft, wie ähnliche Spi-

ralfedern in den Uhren. Sie dient dazu die Schraube b. (Fig. 2) beständig gegen die große Feder anzudrücken.

Es ist offenbar genug, daß dieses Thermometer als Reisethermometer weit den gewöhnlichen, so leicht zerbrechlichen, vorzuziehen ist. Auch ist es sehr angenehm und nützlich, daß die Grade so scharf abgeschnitten werden, daß man nie über einen Zehntheil mehr oder weniger in Zweifel seyn kann. Es ist daher auch gewiß als meteoroskopisches Instrument sehr zu empfehlen. Es wäre auch leicht so einzurichten, daß es seinen Gang selbst beschriebe; es ist zwar nicht sehr sensibel: dieses kommt aber von der blanken Fläche her. Der Künstler wird sie daher künftig schwarz anlaufen lassen. Um in den Ländern, wo das Quecksilber oft gefriert, woher wir nicht viele thermometrische Versuche haben, Observationen anzustellen, wäre dieses Instrument auch vorzüglich geschickt. Ein längerer Gebrauch wird uns näher mit den Vortheilen und Mängeln desselben bekannt machen.

Oersted.

4.

Arcueil bei Paris d. 8. März 1806.

Was den Essigäther betrifft, so behaupten mehrere Chemiker, daß man ihn wirklich erhalte, wenn man die Destillation des Gemenges 3 bis 4 Mahl wiederholt. Dies müßte man vielleicht noch thun.

Ihre sonderbare Beobachtung über die concentrirte Essigsäure scheint mir zu beweisen, daß die, von Natur gasförmige, Säure eines gewissen Antheils Wasser bedarf, um die möglichst größte Verdichtung zu erleiden. In diesem Falle würden Sie das spezifische Gewicht derjenigen, welche von 1,055 war, durch Zusatz von ein wenig Wasser vergrößern.

Die Hrn. Clement und Desormes haben eine Reihe von Analysen über das Ultramarin, oder die blaue Farbe aus dem Lasurstein angestellt; in dem reinsten fanden sie

Kieselerde — — — —	35,8
Thonerde — — — —	34,8
Natron — — — —	22,2
Schwefel — — — —	3,1
kohlensauren Kalk — — —	3,1
	100

keine Spur von Eisen.

Dieselben haben gezeigt, daß man dem gewöhnlichen

Alaun die Eigenschaften des römischen gebe, wenn man ihn mäßig glüht und ihn wiederum krystallisiren läßt. [1])

Berthollet.

2. Notizen.

8. Preisaufgaben.

a. Preis für die Erforschung der Andronie Winterl's.

Die Königliche Dänische Gesellschaft der Wissenschaften in Kopenhagen hat eine goldene Medaille von 100 Thlr. als Preis für die beste Beantwortung folgender Frage ausgesetzt:

Welche sind, nach genau angestellten Versuchen, die chemischen Eigenschaften des Körpers, welchen der berühmte Winterl gefunden zu haben glaubt, und den er Andronia nennt; und wie weit kann aus diesen Eigenschaften sowohl die Verschiedenheit der Andronia von der Kieselerde als das Verhältniß jenes Körpers zum Kohlenstoff und Stickstoff hergeleitet werden?

Die Gesellschaft wünscht eine vollständige experimentale Untersuchung der Andronia zu erhalten. Die Versuche müssen so pünktlich beschrieben seyn, daß dieselben sicher nachgemacht werden können, und zur Bestättigung der Versuche müssen auch Proben der dadurch gewonnenen wichtigsten Producte zugleich eingesandt werden.

Im Falle, daß der Erfolg dieser Untersuchung der Erfahrung des ruhmwürdigen Winterl's widerspräche, so erwartet die Gesellschaft, daß es durch Versuche dargethan werde, in welchen Thatsachen der erwähnte Naturforscher sich betrogen habe.

Die Abhandlungen können in deutscher, französischer und lateinischer Sprache abgefaßt, und müssen vor dem 31sten December, 1807 an den Secretair der Gesellschaft den Herrn Justizrath und Professor Bugge, postfrei eingesandt werden.

---

1) Dasselbe Verfahren theilte mir schon vor einigen Jahren Hr. Geh. Rath Hermbstädt mit. Er leitete die Wirksamkeit desselben von der Ausscheidung des Eisenoxydes ab, die nur auf diese Art vollständig geschehen könne, so wie dadurch auch wol ein Antheil überschüssiger Säure, die bisweilen, abgesehen von derjenigen, die zur Constitution des Alauns, als eines relativ neutralen Salzes, gehört, in dem Alaun befindlich ist, abgeschieden würde. G.

b. Preisaufgaben Holländischer gelehrten Gesellschaften vom Jahre 1805.

α. Zweite Klasse der Teyler'schen Stiftung zu Haarlem.

Wiederholte Preisfrage.

In der Versammlung, welche die Direktoren und Mitglieder den 28sten Octob. hielten, machten sie unter andern bekannt, es seyen auf die Frage, betreffend die Identität oder Nichtidentität des Licht- und Wärmestoffes, (s. dieses Journals Bd. 2. S. 696. 697.) zwey oberflächliche, die Frage nicht erschöpfende Antworten eingegangen, die man des Preises nicht werth gefunden habe.

Man beschloß, diese Frage, unter den, a. a. O. angeführten Bedingungen, aufs Neue aufzugeben. Sie ist zu beantworten vor dem ersten April 1807.

β Seeländische Gesellschaft der Wissenschaften zu Vliessingen.

Sie hielt, unter dem Vorsitze ihres Direktors, des Herrn N. C. Lambrechtsen, am 30sten Octb. in dem Museum zu Middelburg ihre jährliche allgemeine Versammlung.

Sie verspricht unter andern demjenigen eine goldene, mit ihrem Stempel geprägte Denkmünze, dreißig Dukaten an Werth, der ihr vor dem ersten Januar 1807 zusenden wird:

Eine gedrängte literarische Geschichte der Naturkunde in der Batavischen Republick, von ihrer ersten Kultur in derselben an, bis auf den heutigen Tag; worin angegeben werden die Entdeckungen, Fortschritte und Schriften, sowohl der nationalen Bataver, als der unter ihnen nationalisirten Ausländer; folglich auch die allmäligen Schicksale dieser Wissenschaft selbst, nebst allem, was dazu dienen kann, die literarische Geschichte der Naturkunde in der Batavischen Republick in einem gedrängten und deutlichen Abrisse, unter Bestätigung der Daten durch Anführung der Quellen oder Autoritäten, darzustellen.

Sie will hier das Wort Naturkunde im weitern Sinne als Naturlehre genommen, und nicht bloß Naturgeschichte darunter verstanden wissen. Es soll auch auf die Mathematik keine Rücksicht dabei genommen werden.

Außer den bekannten, bei dergleichen Gesellschaften üblichen Bedingungen, wohin z. B. gehört, daß die Bewerbungsschriften leserlich geschrieben seyn müssen, verlangt die Gesellschaft: daß sie in niederdeutscher, lateinischer oder französischer Sprache abgefaßt, daß sie mit einem Duplikat oder einer Abschrift versehen, und daß sie, zur festgesetzten Zeit, an ihren Sekretair, den Hrn. A. Dryfhout zu Middelburg, gesendet werden.

8a. Ueber Apparate zur Gasentbindung durch Auflösung.

von A. F. Gehlen.

Unter den jetzigen Umständen ist wol, zum Theil, eine Verbesserung des Apparats, eine Beförderung der Fortschritte der Wissenschaft selbst. Man muß sich aber dabei so viel wie möglich dafür hüten, daß durch Kostbarkeit, Zusammengesetztheit, und daher schwierige Herbeischaffung, den meisten Experimentatoren der Zutritt dazu abgeschnitten werde.

Zur Entwickelung von Gasarten, durch Auflösung, hat man sich bisher verschiedener Vorrichtungen bedient. Die gewöhnlichste ist die einer Flasche, in der Form eines zugespitzten Kegels, mit zwei Oefnungen, deren eine die Spitze des Kegels ausmacht, die andere (eine aufgesetzte Tubulatur) nahe unter demselben zur Seite sich befindet; In die erstere wird ein Trichter, mit eingesmirgeltem langen Stöpsel, eingerieben; in die letztere eine S förmige Leitungsröhre. Jener Trichter dient zur Aufnahme der gasentbindenden Säure, die man nach und nach, durch Lüftung des Stöpsels, in die, den gasausgebenden Körper enthaltende, Flasche laufen läßt, und welche zugleich den Zutritt der Atmosphäre abhält. Diese Vorrichtung hat die Unbequemlichkeit (außer, daß sie sich nicht jeder überall leicht verschaffen kann), daß während des Zulassens der Säure Luft entweicht, und daß dieses, wenn man etwa eine concentrirte Säure anwendet, wegen der Schnelligkeit der Entbindung, oft mit solcher Heftigkeit geschieht, daß die Säure verspritzt wird. Herr A. N. Scherer machte daher eine andere solche, sehr vorzügliche, Vorrichtung bekannt (S. die 4te Kupfertafel und S. 272 im 1 Bd. seines Journals), welche die Meisten sich aber noch schwieriger verschaffen können, als die ersterwähnte.

Ich habe mich daher zu solchen Gasentbindungen der, Taf. II. Fig. 6, abgebildeten Vorrichtung bedient, die

man in jedes Stöpselglas befestigen kann. Die Vorrichtung ist aus der Figur deutlich: sie besteht nämlich in einem heberförmigen Trichter, der luftdicht durch einen Kork c befestigt wird, und an welchen eine S förmige Röhre geschmolzen ist (die aber am Befestigungsort etwas mehr in die Höhe gehen muss, damit keine Säure hineinfließe.) Solche, welche nicht Glas blasen können, oder nicht Gelegenheit dazu haben, müssen die S förmige und die heberförmige Röhre sich selbst über glühenden Kohlen biegen (was sehr gut von Statten geht) und sie luftdicht in einem doppelt durchbohrten Kork befestigen. Man hat dieser Vorrichtung den Vorwurf gemacht, daß hydrostatischen Gesetzen gemäß alle Flüssigkeit auf einmal in das Gefäß hineinfließen müsse. Dies geschieht anfangs aber nur alsdann, wenn so viel Säure auf einmal hineingegossen wird, daß der niedersteigende lange Schenkel oben ganz ausgefüllt wird, nicht aber, wenn die Flüssigkeit nur an der Wand herabläuft, späterhin geschieht es auch wegen des von dem Gas ausgeübten Gegendrucks nicht.

Bei genau anzustellenden Versuchen muß man aber auch alle Luft der Gefäße ausschließen. Hier muß man anders verfahren: Man schüttet die luftausgebende Substanz in das Entwickelungsgefäß, füllet dieses mit ausgekochtem Wasser ganz an, drückt nun den Pfropfen mit dem luftdicht darin befestigten Heber und S Röhre fest hinein, und verkittet das Ganze, nachdem es abgetrocknet ist. Der Heber muß hier bis nahe auf die gasausgebende Substanz, die S Röhre bis etwa zum 4 Theil in das Glas reichen, und mit dem andern Ende gleich in die Wanne gebracht werden. Durch das Eindrücken des schließenden Pfropfens in die ganz gefüllte Flasche wird die in der Röhre befindliche Luft ausgetrieben. Man saugt nun Wasser in den Heber auf, bis es an das untere Ende des aufsteigenden Schenkels reicht, hält dann die S Röhre zu, gießt den genannten Schenkel langsam voll Säure, und öffnet nun wieder etwas die S Röhre. Es wird so lange Säure nachgegossen, bis sich Gas entwickelt, welches erst das oben im Glase befindliche Wasser herausdrängt, ehe es selbst durch die S Röhre heraustritt. Jeder Experimentator wird sich leicht durch den Versuch Bekanntschaft mit der Manipulation verschaffen, und die unter verschiedenen Umständen nöthigen Modificationen anzubringen wissen.

Chemisch-Literarischer Anzeiger.

Archiv der Brennmaterialersparniß für Baumeister, Maurermeister und Töpfermeister: Herausgegeben von J. K. P. Grimm, Prof. der Physik und Mathematik an der Ritterakademie zu Liegnitz. Ersten Bandes erstes Stück. Mit 2 Kupfertafeln. Liegnitz und Leipzig, bei David Siegert 1805.

Der Verfasser hat die Absicht in diesem Archiv Alles zu sammeln, was auf den genannten Gegenstand Bezug hat, um es zu besserer Benutzung und allgemeinerer Kenntniß zu bringen. Die Hefte sollen, nach dem Vorrath an Materialien, zu unbestimmten Zeiten erscheinen. Von drei Abschnitten, unter welche der Inhalt gebracht wird, soll der erste ausführliche Abhandlungen, der zweite kleinere Aufsätze (worin schon bekannte Feuerungsanstalten gewürdigt und nöthige Verbesserungen angegeben, neue Feuerungsanstalten, so wie erprobte alte beschrieben, auch Nachträge von Schriftstellern zu herausgegebenen Schriften mitgetheilt werden sollen), der dritte endlich raisonnirende Anzeigen von Schriften über Brennmaterialersparniß und Feuerungsanstalten enthalten. Dieses erste Heft enthält: A. I. Von den physikalischen Lehrsätzen, auf welche sich die zweckmäßig eingerichteten Feuerungsanstalten gründen müssen; B. I. Einige Erfahrungen über Oefen; II. Ueber Kesselfeuerungen; C. Anzeigen von 15 Schriften.

An das mineralogische Publikum.

Taschenbuch für die gesammte Mineralogie.

Mit steigendem Interesse wird das Studium der Mineralogie betrieben. An die älteren Erfahrungen reihen sich die neueren,

und nicht ohne Schwierigkeiten verfolgt man die Wissenschaft in ihrem stetem Fortschreiten. Man gelangt nur mit Mühe zum Besitze alles dessen, was in den verschiedenen Zweigen derselben geleistet wird, und doch ist es unbedingte Nothwendigkeit, mit der Kenntniß ihres vorigen Zustandes die des gegenwärtigen zu vereinigen.

Von diesem Gesichtspunkte aus, wünschte ich ein Unternehmen, betrachtet zu wissen, bei welchem mich nur die Liebe zur Wissenschaft leitet.

Das Taschenbuch für die gesammte Mineralogie wird mit dem Anfange eines jeden Jahres erscheinen. Zur Aufnahme ungedruckter Abhandlungen sind zwei Drittheile eines jeden Jahrganges bestimmt. Mit diesen verbinde ich eine vollständige Darstellung alles dessen, was im Gebiete dieser Wissenschaft, im Zeitraume eines Jahres geleistet worden. Das Taschenbuch soll eine Niederlage aller vorhandenen Untersuchungen des In- und Auslandes, ein Repertorium alles Wissenswürdigen in der Mineralogie werden. An die Darstellung aller wichtigen Entdeckungen, schließt sich eine Uebersicht der neuen Litteratur an.

Die gütigen Zusagen verdienstvoller Mineralogen, mich durch Beiträge zu unterstützen, die billigende Aufnahme, welche competente Richter meinem Plane gönnten, lassen mich den glücklichsten Erfolg meiner Erwartungen hoffen.

Der erste Jahrgang erscheint im Monate Januar des künftigen Jahres. Hanau, im März 1806.

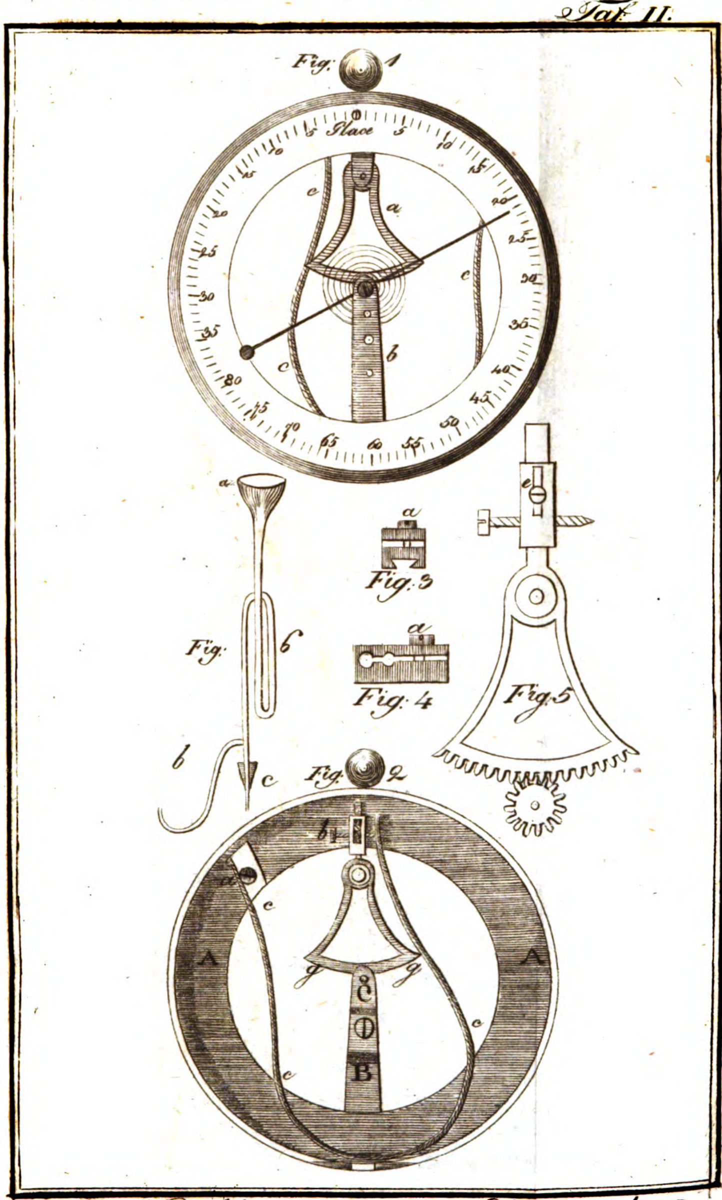
C. C. Leonhard.

Mineralien zu verkaufen.

Außer allen Arten Fossilien in Sammlungen sind folgende zu chemischen Versuchen anzuwendende zu haben:

1. Menakan aus England,	das Pfund	2 Thlr.			
2. Derber Wolfram	—	—	- —	12 Gr.	
3. Molybdän in Gestein	—	—	- —	8 —	
4. Derbes Uranerz	—	—	- —	12 —	
5. Honigstein,	das Loth	1 —	- —		
6. Beryll aus Sibirien	das Loth	1 —	- —		

Geißler
Mineralienhändler in Leipzig.


Fig: 1
Place
Fig: 3
Fig: 4
Fig: 5
Fig: 6
Fig: 2
A
A
B

Neues allgemeines Journal der Chemie

Von

C. F. Bucholz, von Crell, Hermbstädt, Klaproth, J. B. Richter, J. W. Ritter, A. N. Scherer, J. B. Trommsdorff, A. F. Gehlen.

Sechster Band.

Fünftes Heft.

Berlin, 1805.

Bei Heinrich Frölich.

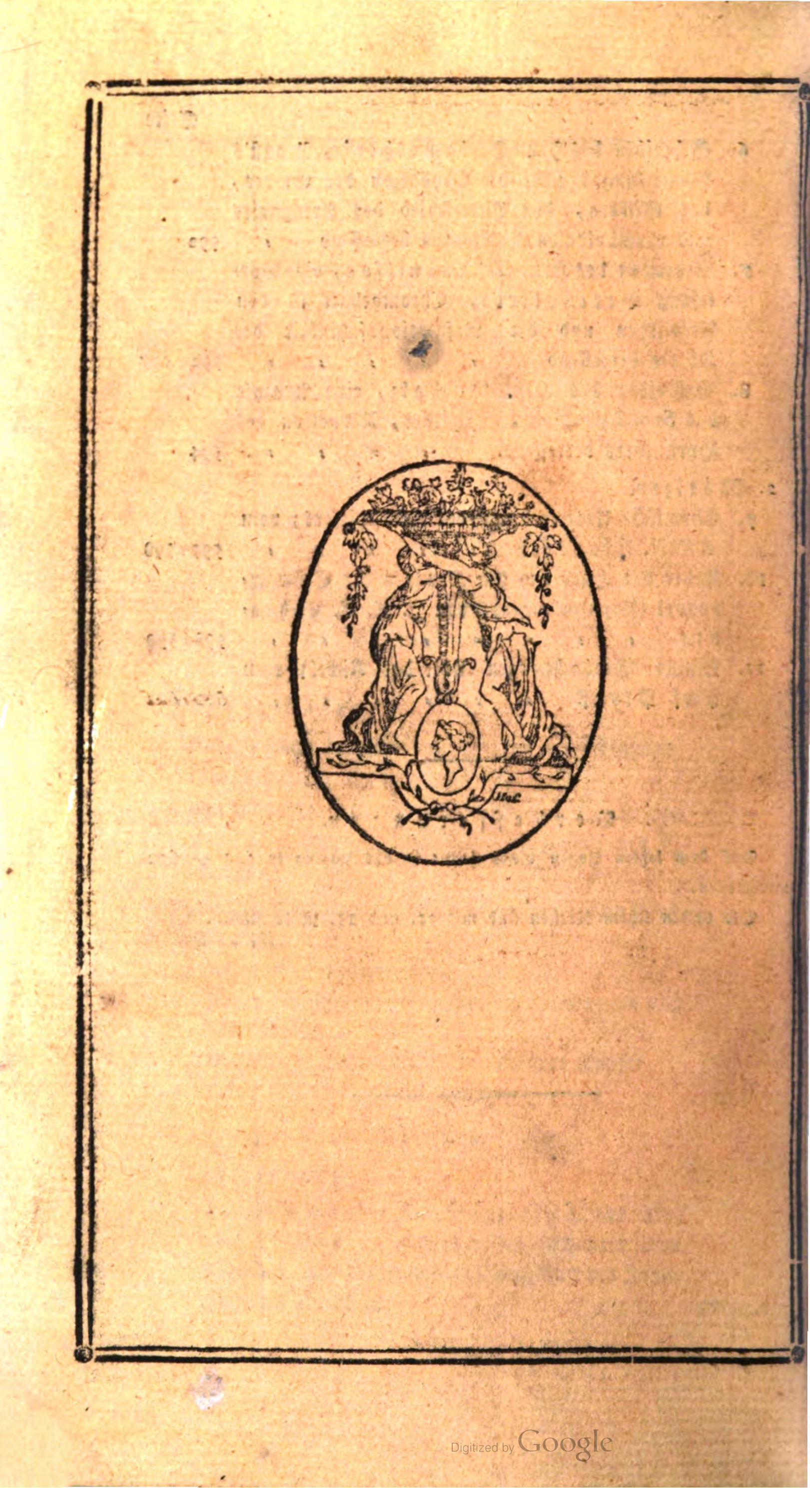
Inhalt.

I. Abhandlungen. Seite

Verbesserungen.

Auf dem letzten Bogen dieses Heftes ist das Pagina in 587 — 602 umzuändern.

Die beiden letzten Notizen sind mit 10. und 11. zu bezeichnen.



Neues allgemeines Journal der Chemie.

Dritten Jahrganges Eilftes Heft.

Sechsten Bandes fünftes Heft.

I. Abhandlungen.

19.

Untersuchung der Zusammensetzung des Menschenkoths.

Von J. Berzelius.

Lange schon war ich auf die Analyse der Excremente bedacht, in der Hoffnung, einige Aufklärungen über den Chylifications-Proceß zu erhalten, als ich Bd. 3. S. 276 fg. dieses Journals Thaer's und Einhof's treffliche Untersuchung des Kuhmistes zu Gesicht bekam. Einige Umstände blieben in dieser Abhandlung ununtersucht, weil sie diese Excremente, als Düngungsmittel betrachtet, nicht angingen, die aber doch in physiologischer Hinsicht von Wichtigkeit waren. Dies gab mir Veranlassung zur Unternehmung dieser Arbeit, ungeachtet des Kampfes, den hier der wissenschaftliche Eifer mit jenem natürlichen Widerwillen zu bestehen hat, den die Behandlung und Zerlegung von dergleichen Körpern erregen muß.

Die Verfasser der genannten Abhandlung fanden in dem Kuhmist nebst einigen extractiven Theilen und der Pflanzenfaser einen grünlichen, in den meisten Flüssigkeiten unauflöslichen Stoff, der nach Galle roch, worin sie aber nach ihren Versuchen keine Galle vorhanden glaubten, und welchen Gehlen als von dem grünen Farbestoff der Pflanzen herrührend hielt. [1])

Mir war dieser Gegenstand zu wichtig, um ihn ununtersucht zu lassen, um so mehr, da nach meiner Ansicht dieser grünliche Stoff auch in dem Koth der fleischfressenden Thiere gefunden werden mußte.

Von frühen Zeiten her hat man angenommen, daß die Galle in dem Zwölffingerdarm von dem Chymus zersetzt und niedergeschlagen würde, und daß von diesem Niederschlag ein auflöslicher emulsionsähnlicher Theil, Chylus genannt, entstünde, und ein anderer unauflöslicher, von der Galle gefärbter, welcher die Grundlage der Excremente ausmachen sollte. Hier entsteht nun die Frage: welche Verwandtschaften verursachen diesen Niederschlag? Ohne Versuche kann das freilich nicht ausgemacht werden, und diese sind schwierig, weil sie bei einer großen Genauigkeit eine gewisse Gefühllosigkeit, und Geschicklichkeit im Seciren, erfordern, um an lebendigen Thieren angestellt werden zu können. Durch Werner's Versuche mit diesen Säften (Dissert inaug., sistens experimenta circa modum,

1) Ich wurde zu dieser Vermuthung durch jene Angabe der Hrn. Thaer und Einhof so wie dadurch verleitet, daß die Excremente mit grünem Futter genährter Thiere stets stärker grün sind, als von solchen, die trocknes Futter bekommen. G.

quo chymus in chylum mutatur. Präs. Authenrieth.) könnte man leicht auf den Gedanken kommen, daß sich während der Auflösung der Speisen im Magen eine Säure bilde, wodurch nachher das Alkali der Galle gesättigt, und so der harzähnliche Stoff, den ich, der Kürze wegen, Gällenstoff nenne, niedergeschlagen werde; allein da die Menge der Galle, welche täglich in dem Darmkanal niedergeschlagen wird, ziemlich beträgtlich, und dagegen der Säure in dem Chymus selten mehr ist, als daß sie bloß auf Pflanzenfarben reagirt, so findet man leicht das Unzulängliche dieser Erklärung; da ferner das dadurch entstandene Neutralsalz wegen seiner Auflösbarkeit von dem Chymus aufgenommen werden würde, so müßte es auch darin wiedergefunden werden, statt dessen aber entdeckt man darin nur reines Natrum. Es ist also daraus zu vermuthen, daß die Säure in dem Chymus nicht die Hauptursache des Gallenniederschlages ist, und daß dieser auch bei dem gänzlichen Mangel aller Säure in dem Chymus dennoch vor sich gehen würde. Die Ursache des Niederschlages muß man daher eher in dem Gallenstoff selbst und in dessen Verwandtschaften zu gewissen, während der Verdauung gebildeten, Substanzen suchen. In diesem Fall muß die entstandene unauflösliche Mischung dem Einfluß darauf wirkender Stoffe kräftig widerstehen, und von einer so schwachen Auflösung von kaustischen Alkalien, als die in der Galle befindliche ist, nicht zerlegt werden können. Auffallend war es mir zugleich, daß die meisten Verfasser die Farbe der Excremente der Galle zuschreiben, dennoch aber keiner derselben zu bestimmen gesucht hat, in welchem Verhältnisse sich die Galle darin befinde.

Ich werde daher hier eine Beschreibung von dem Menschenkoth, sowohl nach seinen äußerlichen Kennzeichen, als seinem chemischen Verhalten zu geben suchen. Giebt man auf den Koth gesunder und starker Menschen Acht, so findet man ihn gewöhnlich von der Konsistenz eines steifen Breies, während des Durchgangs durch den After in Stangen geformt. Die Farbe desselben variirt zwischen dunkelgrün und gelb, nach der Menge der Galle, und der Verschiedenheit der genoßenen Nahrung. Die gewöhnlichste ist gelbbraun oder dunkelgrün. Die dunklere Farbe beweiset einen Ueberschuß, die hellere aber einen geringern Gehalt an Galle, und die weiße Farbe ist ein Beweis, daß der Austritt der Galle in den Zwölffingerdarm ganz verhindert ist. In der Diarrhoe sind die Excremente gewöhnlich hellgelb, weil sie mit zu großer Eile den Darmkanal durchgehen, um hinlänglich Galle aufzunehmen. Das äußere der Kothstange ist allezeit weicher, und von einem mit den Excrementen gleich gefärbten Schleim überzogen. Aeußerlich ist die Farbe gemeiniglich dunkler und fällt mehr ins Grüne, da sie hingegen inwendig ins Braungelbe übergehet. Der Koth hat einen eigenthümlichen, stinkenden Geruch, der sich in freier Luft verändert, in der Wärme nach einigen Tagen sauer, wie saures Brod, riechend, und endlich faul, ammoniakalisch, wird. Er hat einen faden, süßlich bittern, Geschmack, und ist weder sauer noch alkalisch, denn er verändert weder die Farbe des Laccmus noch des Fernambucks.

Diese Umstände variiren unterdessen sehr, am meisten aber die Consistenz des Kothes, ohne daß eigentliche Krankheiten diese Verschiedenheiten hervorbringen. Man findet

ihn variirend zwischen einem dünnen Brei und harten runden zusammengebackenen Klumpen; allein diese beide Extreme sind doch als fehlerhaft zu betrachten. Für ein Medium kann man es ansehen, wenn der Koth Consistenz genug hat, um Stangen zu bilden, welche nach der Ausleerung nur im Aeußern zusammenhaften, übrigens aber ihre Form beibehalten. Unterdessen geschiehet es oft, daß ein und derselbe Stuhlgang ungleiche Consistenz hat: das zuerst herauskommende ist härter, und wird hernach immer weicher. Die Ursache ist deutlich, indem das am längsten in den Därmen verweilende durch die Einsaugung den größten Theil des ihn befeuchtenden Darmsafts verliert, und dadurch härter und trockner wird. Erweicht man den Koth in seinem doppelten Gewicht Wasser, so vermischt er sich damit sehr langsam, macht das Wasser dicklich wie Gummi-Wasser, und sinkt in mehreren Wochen nicht völlig zu Boden.

Wird das Gemisch unter beständigem Umrühren durch Leinwand geseihet, so gehet eine dicke, graugrüne, undurchsichtige Feuchtigkeit durch das Seihetuch, und eine gröbere graubraune Masse bleibt darauf zurück, die auch nach wiederholtem Waschen mit vielem Wasser einen eigenen, sehr unangenehmen, Geruch beibehält, welcher noch lange an dem Tuch, den Fingern und dem Glase hängen bleibt, wenn sie auch noch so gut gereinigt werden.

Getrocknet ist diese Masse leicht, sehr voluminös, dem gestoßenen gedörrten Brod ähnlich, und man findet darin Kleie (Spreu) und Häute von Vegetabilien. Ich betrachtete sie mit einem Vergrößerungsglase, um Reste von thie-

rischem Faserstoff darin zu entdecken; und ich bemerkte dabei eine Menge kleiner schmaler rothbrauner Stäbchen, welche sich beim Anrühren in viele unendlich kleine Dräthchen der Länge nach theilten. Ob diese wirklich einen thierischen Ursprung hatten, kann ich nicht entscheiden, allein dem Ansehen nach würde man die ganze Masse für vegetabilisch halten. Ich verbrannte zwei Drachmen davon in einem offenen Tiegel, um durch ihr Verhalten im Feuer auf ihre thierische oder vegetabilische Natur schließen zu können; allein sie schmolzen nicht, bläheten sich nicht auf, und rochen auch nicht wie brennende thierische Stoffe, sondern verhielten sich wie Sägespäne, wurden schwarz, gaben eine weißen Rauch, welcher nach brenzlicher Holzsäure roch, und der sich bald entzündete, und einige Augenblicke flammte. Nach gänzlicher Verbrennung waren 8 Gran Asche übrig, die Spuren von Alkali zeigte, und größtentheils aus phosphorsauren Erdsalzen bestand, die sich ohne Aufbrausen in Salzsäure auflösten. Das Alkali, mit Weinsteinsäure übersättigt, und bis auf einen Rückstand von einigen Tropfen abgedunstet, setzte kleine Krystalle ab, die in allem dem Weinsteinrahm glichen. Es war also Kali, welches noch mehr den vegetabilischen Ursprung dieser Masse anzeigt. Durch diesen Versuch sollte man leicht auf den Gedanken gerathen, daß die thierischen Stoffe in unserm Magen vollkommen aufgelöst werden, und diese Ueberbleibsel allein von den Pflanzenstoffen herrühren, welche unsere Nahrung enthält. Inzwischen könnte die Fleischfaser sich durch den Verdauungsprozeß auch wohl so verändern, daß dieselbe in der feinsten mechanischen Zer-

theilung durch die Leinwand gehet. Der Hund verschluckt z. B. große Stücke Fleisch beinahe ungekaut, dennoch findet man in seinem Koth niemals einige aus thierischen Fasern bestehende Ueberbleibsel. Hieraus sollte man vermuthen können, daß die Fleischfaser sich in unserm Magen auflösen, ihren Zusammenhang verlieren, und ein Theil davon zu den Bedürfnissen des Körpers angewandt werden könne. Es würde in der That der Mühe werth seyn, nachdem man in einigen Tagen nur einerlei Art Speisen genossen hätte, den unauflöslichen ausgezogenen Rückstand zu prüfen. Ich bin überzeugt, daß diese Untersuchung viel Licht über die Diätetik verbreiten würde. Ferner findet man hieraus, was man sich schon im Voraus vorstellen sollte, daß der Magensaft keine vollständige Auflösung bewirkt, sondern nur die darin auflösbaren Stoffe auszieht. — Künftige Versuche werden es erst bestimmen, in wie fern die Fleischfasern nur ausgezogen oder ganz aufgelöst werden.

Die durch die Leinwand gegangene Flüssigkeit, in einer gefüllten und gut zugepfropften Bouteille ruhig stehen gelassen, setzt einen schwerern graugrünen schleimigen Stoff ab, ohne von oben klar zu werden. Außer kleinen feinen zerkauten Theilchen, welche eigentlich zu dem vorgedachten extrahirten Rückstande gehörten, die aber durch die Leinwand gegangen waren, scheint diese Flüssigkeit einen besondern Körper in sich aufgeschlemmt zu enthalten, wovon ein Theil, in der feinsten mechanischen Vertheilung, sie noch trübe macht, und ein anderer, mehr gehäuft, zu Boden sinkt; nach einigen Tagen wird der obere Theil klar, und ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Seihet man diese

durch Papier, so ist das zuerst durchgehende hellgelb, wird an der Luft mehr und mehr braun, und beim Erwärmen dunkelbraun und trübe.

War die Auflösung concentrirt, d. h., mit so wenig Wasser als möglich gemacht, so bekommt sie in der Luft eine, aus einer Menge kleiner glänzenden Krystall-Körner bestehende, Haut. Diese Krystallisation glückt am besten, wenn noch warmer Koth mit gleichviel + 24° warmen Wasser angerührt, und nach einer Weile durch Papier geseihet wird. In der durchgeseiheten Flüssigkeit setzen sich nach 8 bis 10 Stunden Krystalle ab; diese werden immer größer, und ihre Gestalt bestimmbarer, aber in einer schwächern Auflösung schießen sie erst nach Verdunstung an, und in einer sehr verdünnten, schlagen sie sich während der Abdünstung in Pulvergestalt nieder. Mit dem Vergrößerungsglase betrachtet, erscheinen sie als kurze sechsseitige Prismen, mit so kurzen Endspitzen daß sie beinahe rund sind. Einige sind wirkliche Octaëder. Sie haben keinen Geschmack, knirschen wie Sand zwischen den Zähnen, werden von reinem Wasser nicht, von der Salzsäure aber leicht und ohne Aufbrausen aufgenommen; werden aber daraus durch überschüssiges Ammonium wieder gefällt. Kohlensaures Kali zersetzt sie im Kochen, wobei eine weiße Erde zurückbleibt, die von der Salzsäure mit Aufbrausen aufgelöst, von Ammonium niedergeschlagen, von der Schwefelsäure wieder aufgenommen wird, und mit letzterer ein bitteres krystallisirendes Salz giebt, also alle Eigenschaften von kohlensaurer Talkerde hat. Das mit Essig neutralisirte, und durch Kochen von seiner Koh-

lensäure befreite, zur Zersetzung angewandte, Alkali wird von Kalkwasser gefällt, und der Bodensatz ist phosphorsaure Kalkerde. Dieses Salz bestehet also aus Phosphorsäure und Talkerde. Allein es enthält auch außerdem Ammonium, damit zu einem dreifachen Salz verbunden, phosphorsaure Kalkerde, denn es wird nicht vollständig und ohne Trübung von schwacher Schwefelsäure aufgelöst, und einen thierischem Stoff, weil es sich vor dem Löthrohr verkohlt und empyreumatisch ammonialisch riecht. Wahrscheinlich ist dieser thierische Stoff Eiweiß, weil ich früher gefunden habe, daß die meisten unauflöslichen Erdsalze, die aus einer eiweißhaltigen Flüssigkeit gefällt werden, eine beträchtliche Menge Eiweiß mit sich binden, (was alle aus Erdsalzen bestehende Urinsteine noch mehr bestättigen). Die phosphorsaure Talkerde findet man also durch Hülfe der in dieser Flüssigkeit enthaltenen Substanzen aufgelöst, und sie setzt sich, sobald Ammonium durch die angefangene Fäulniß erzeugt wird, in der Gestalt eines dreifachen Salzes ab, das nunmehr in dieser Mischung weniger auflöslich ist. Dies ist die zweite bis jetzt bekannte thierische Flüssigkeit, aus welcher ein phosphorsaures Erdsalz anschießt, ohne von einem Säureüberschuß aufgelöst zu seyn, denn nach Vauquelin's Versuchen krystallisirt sich phosphorsaure Kalkerde auf ähnliche Weise aus der Samenflüssigkeit. Woher kommt aber dieses Salz? Wahrscheinlich allein von dem Brodte, weil es einen beträchtlichen Bestandtheil der Samen der Getreidearten und des Mehls ausmacht, in den thierischen Stoffen hingegen nach unsern bisherigen Erfahrungen sich nicht vorfindet, ausgenommen in den Knochen der grasfressenden Thiere. Vielleicht findet es

sich auch zugleich mit der phosphorsauren Kalkerde in dem Muskelgewebe dieser Thiere. Wäre das Brod die einzige Quelle davon, so müßte dieses Salz etwas sehr zufälliges in dem Koth seyn, und die Menge desselben mit der Menge der genossenen Mehlspeisen übereinstimmen.

Die Flüssigkeit, woraus dieses Salz anschießt, giebt mit Kleesäure einen unbedeutenden bräunlichen Niederschlag der aus einer geringen Portion kleesaurer Kalkerde, mit viel Eiweiß und Gallenstoff gemischt, bestehet.

Verschiedene Metallsalze, als salpetersaures Silber, salzsaures Zinn und essigsaures Blei, geben damit einen leberbraunen Niederschlag, wobei die braune Farbe der Flüssigkeit verschwindet, und bloß eine geringe Schattirung ins Gelbe zurückbleibt. Das Zinnsalz giebt den geringsten und Bleiessig den häufigsten Bodensatz. Brennt man den letztern vor dem Löthrohr, so erhält man theils reducirtes Blei, theils schmilzt er zu einer weißen Kugel, die alle Eigenschaften von phosphorsaurem Blei hat. Dieser Niederschlag bestehet daher theils aus phosphorsaurem Blei, theils aus einem oder mehreren thierischen, mit Bleioxyde verbundenen, Stoffen.

Schwefelsäure, Salzsäure, Essig und andere Säuren machen in jener Flüssigkeit einen schwarzbraunen Niederschlag, der sich in der Wärme in Klümpchen sammelt, die sich an dem Glase festsetzen. Die Flüssigkeit bekömmt dadurch zuerst einen stärkern Kothgestank, und nach dessen Verschwinden einen sehr merkbaren Gallengeruch. Der Bodensatz ist in Alkohol etwas auflöslich, der davon eine grüngelbe Farbe bekommt. Er besteht aus Eiweiß- und

verändertem Gallenstoff. Die Auflösung, woraus der Bodensatz abgeschieden war, wird bei nachheriger Abdunstung roth oder violett, und setzt mehr Gallenstoff ab, eben so wie frische Galle, die mit Schwefel= oder Salzsäure behandelt worden.

Weder Laccmus= noch Fernambuckpapier verändern dadurch ihre Farbe. Setzt man die Flüssigkeit einige Zeit an freie Luft, so zeigt sie an dem Fernambuck eine schwache Reaction auf Alkali, und durch einen mit concentrirter Essigsäure genäßten gläsernen Stab entdeckt man einige unbedeutende Spuren von Ammonium, welche nur wenig von kaustischem Kali vermehrt werden.

Wird diese Flüssigkeit abgedunstet, so überziehet sie sich nach und nach mit einer weißen Haut, derjenigen ähnlich, die sich auf faulenden Leim oder Eiweiß setzt; zuletzt bleibt eine braune extractähnliche Masse zurück, die gegen das Licht gehalten eingemengte Krystalle zu erkennen giebt. Drei Unzen frische Extremente gaben 70 Gran von diesem Extract. Kocht man die Auflösung vor dem Abdampfen, so wird sie trübe und bekommt einen eigenthümlichen Geruch, wie frisch gekochte Wurst. Die darin enthaltenen Stoffe suchte ich auf folgende Weise zu erforschen:

1. Ich ließ das getrocknete Extract in ein wenig warmem Wasser erweichen, bis es Syrupsconsistenz erhielt, und versetzte diese concentrirte Auflösung mit Alkohol, wodurch ein graubrauner Niederschlag entstand. Diesen fand ich oft dem größten Theile nach im Wasser auflöslich, und wenn ich ihn dann bis zur Syrupsconsistenz abdunstete, so konnte er mit Alkohol aufs Neue gefällt werden, wobei letzte-

rer eine rothbraune Farbe erhielt, und der Bodensatz jedesmahl immer weniger gefärbt wurde. 70 Gran dieser extractähnlichen Masse gaben mit Alkohol 20 Gran Bodensatz. Von diesen 20 Gran wurden 4 Gran vom Wasser aufgelöst, welche nach ihrer Abdampfung bis zur Syrupsconsistenz wieder vom Alkohol in zwei Theile geschieden wurden, wobei sich dieser letztere gelblichbraun färbte. Das aus diesen 4 Gran vom Alkohol nicht Aufgelöste gab, in einem offenen Tiegel verbrannt, $\frac{2}{3}$ Theile seines Gewichts Asche, welche Natron, Kochsalz, Spuren von phosphorsaurem und schwefelsaurem Natron, nebst phosphorsaurer Kalkerde und phosphorsaurer Magnesia enthielt.

Die 16 Gran, die sich nicht mehr in Wasser auflösten, ließen sich, in einem offenen Tiegel geglühet, nur mit Mühe in Asche verwandeln, wobei 6 Gran phosphorsaure Erdsalze, mit einer kaum bemerkbaren Spur von Alkali, zurückblieben. Diese Salze wurden mit kleesaurem Ammonium zerlegt; der kleesaure Niederschlag im Tiegel verbrannt, in sehr verdünnter Salzsäure aufgelöst, und mit kaustischem Ammonium gefället, gab einen Niederschlag von 1 Gran, der Magnesia war. In Salzsäure aufgelöst und mit phosphorsaurem Ammonium niedergeschlagen, wurde phosphorsaure Ammonium-Talkerde erhalten. Die mit reinem Ammonium niedergeschlagene Auflösung wurde hiernächst mit phosphorsaurem Ammonium gefället, wodurch sich 4 Gran phosphorsaure Kalkerde absonderten.

2. Die in 1. erhaltene Auflösung in Alkohol war röthlichbraun. Wurde sie bis zur Trockne abgedampft, in Wasser wieder aufgelöst und mit einigen Tropfen Schwe-

felsäure gemengt, so gab sie einen 8 Gran wiegenden Niederschlag, der größten Theils von Alkohol mit einer grünen Farbe aufgelöst wurde. Der Niederschlag ging jedoch nicht auf einmahl vor sich, sondern ein großer Theil schied sich erst während dem Abdampfen ab. Das auf diese Weise abgeschiedene gleicht demjenigen, das man erhält, wenn die Flüssigkeit, vor dem Abdunsten und dem Niederschlagen durch Alkohol, mit Schwefelsäure gemischt wird, mit dem Unterschied, daß hier der Eiweißstoff fehlt, welcher durch Alkohol abgesondert wurde. Destillirt man diese mit Schwefelsäure gefällte Flüssigkeit, so erhält man ein riechendes Wasser, das als Säure schwach reagirt, und das mit Kalk gesättigt, abgedampft und mit Schwefelsäure gemengt, schwache Spuren von Salzsäure, aber keine von Essig giebt. Der Koth enthält also keine essigsaure Salze.

3. Die mit Schwefelsäure niedergeschlagene Flüssigkeit ist nun sauer. Mit sorgfältig gereinigter kohlensaurer Kalkerde von der überflüssigen Schwefelsäure befreiet, von dem dadurch gebildeten Gyps, der daraus nichts mit sich niederschlägt, abgesondert, und dann abgedunstet, giebt sie zuletzt Krystalle von schwefelsaurem Natron. Bis zur Trockne abgedampft und in Alkohol erweicht, wird dieses Salz, von einer kleinen Portion Gyps verunreinigt, zurückgelassen. Bedient man sich der Essigsäure anstatt der Schwefelsäure, so enthält die Flüssigkeit essigsaures Natron, das sich jedoch viel schwerer krystallisiren läßt. Hieraus sieht man, daß die Flüssigkeit reines Natron mit verändertem Gallenstoff, d. h. einer durch ihren Aufenthalt im Darmkanal veränderten Galle, die nicht von dem Chymus

in dem Duodenum niedergeschlagen war, vereinigt, enthalten hat.

4. Die Alkoholauflösung ist rothbraun. Neben einer sehr geringen Portion salzsaurer Kalkerde, welche sich aus einem Theil der durch Schwefelsäure von dem Kochsalz geschiedenen Salzsäure, und aus der kohlensauren Kalkerde gebildet hat, womit die überflüssige Schwefelsäure weggenommen wurde, enthält sie eine eigenthümliche rothbraune Materie, welche nach dem Abdampfen eine rothbraune durchsichtige extractähnliche Masse zurückläßt, die in Wasser aufgelöst von Gerbestoff mit rother oder braunrother Farbe gefället wird. Läßt man diese Flüssigkeit, ehe die zugesetzte Schwefelsäure mit Kalk gesättigt ist, zu viel abdampfen, so wird ein Theil dieses Stoffs von der Schwefelsäure zerstört, und das übrige beim Trocknen beinahe schwarz.

Die Stoffe, welche die untersuchte Flüssigkeit enthält, sind also folgende:

a) Eiweißstoff. Diesen erhält man mit schwefelsauren und phosphorsauren Salzen gemischt, wenn die abgedunstete Flüssigkeit mit Alkohol gefället wird. Er enthält in einer sehr festen Verbindung eine Portion des braunen färbenden Stoffes, von welchem er nur mit Mühe geschieden werden kann, und mittelst dessen er in Wasser wieder etwas auflöslich ist. In der von 3 Unzen frischer Excremente erhaltenen Flüssigkeit fand ich von diesem braungefärbten Eiweißstoff nicht mehr als ungefähr 11 Gran.

b) Galle. Die Gegenwart derselben wird durch den Niederschlag mit Säuren und auch dadurch angezeigt, daß die

die Säure, beim Verdampfen der Auflösung, allezeit mit Natron vereinigt zurückbleibt. Der Bodensatz, den die Säuren in einer, durch Alkohol von Eiweiß geschiedenen, Flüssigkeit bewirken, ist nach der Länge der Zeit und andern Umständen verschieden. Am gewöhnlichsten hat er einen schwachen Gällengeruch; auf ein Filter gebracht, klebt der Niederschlag zusammen, wird an der Luft glatt und glänzend auf der Oberfläche, und hält sich weich, wenn er von Eiweißstoff hinlänglich frei ist. Im entgegengesetzten Falle wird er hart und bekommt Risse. In der Wärme erweicht er sich, allein er schmilzt nicht, sondern fängt an, sich aufzublähen, und wird zersetzt. In Alkohol löst er sich mit gelbbrauner Farbe auf, und wird von Wasser niedergeschlagen. Alkalien lösen denselben zu einer dunkeln gelbgrünen bittern Flüssigkeit auf, und die Auflösung davon in reinem Natrum ist eine wiedererzeugte Galle, in dem Zustande, in welchem sie sich in der untersuchten Flüssigkeit befindet. Die Quantität dieser Galle konnte ich nicht bestimmen, aber nach dem erhaltenen Gallenstoff und der Menge des Natrons zu urtheilen, so überstieg sie nicht 10 Gran von 3 Unzen Excremente, welches ungefähr anderthalb Drachmen Galle, so wie sie sich in der Gallenblase befindet, entspricht.

c) Einen eigenthümlichen Stoff. Er ist sowohl im Wasser als in Alkohol auflöslich, hat eine rothbraune Farbe, welche durch Säuren hochroth gemacht wird, und unterscheidet sich dadurch von andern thierischen Stoffen, daß er von dem Gerbestoff, wenn die Menge desselben unzureichend ist, um alles zusammen niederzuschlagen,

mit rother Farbe und in Pulvergestalt gefällt wird, mit graubrauner Farbe hingegen und in aneinanderhängenden Flocken, wenn derselbe im Ueberschuß zugesetzt wird. Der Bodensatz wird von Alkohol sowohl als von kochendem Wasser aufgelöst, scheidet sich aber aus letzterm, während des Abkühlens. Ein Theil bleibt jedoch in der Auflösung zurück, welcher sich nicht eher niederschlägt, als bis man die Flüssigkeit gefrieren läßt. Schwefelsäure, damit gemischt, befördert eher die Fällung mit dem Gerbestoff, als sie dieselbe verhindert. Diese eigenthümliche Materie hat keine Verwandtschaft zu den Neutralsalzen, und verändert nicht ihre Krystallgestalt, wie der Harnstoff, sondern das Salz schließt ungefärbt in seiner gewöhnlichen Gestalt an, und das Extract trocknet hierauf zwischen den Krystallen ein. Zu den Metalloxyden hat sie eine große Affinität, und wird von salzsaurem Zinn, salpetersaurem Silber und essigsaurem Blei beinahe vollständig aus ihrer Auflösung im Wasser niedergeschlagen. Das Rückständige hat eine schwache ins Gelbe schielende Farbe, welche daher rührt, daß die freigewordene Säure eine Spur des Niederschlags auflöst. Wird dieser Stoff in offenes Feuer gebracht, so schmilzt er, bläht sich auf, verkohlt sich, raucht und riecht ammonialisch. Nach gänzlicher Verbrennung bleibt eine Asche zurück, die Natron und phosphorsaure Erdsalze in sehr geringer Quantität enthält.

Sondert sich nun diese eigenthümliche Materie als solche im Darmkanal ab? Ich glaube es nicht; sondern es kommt mir als sehr wahrscheinlich vor, daß sie erst durch Einwirkung der Luft durch eine Veränderung des

Gallenstoffs, und vielleicht zum Theil auch des Eiweißstoffes, gebildet werde, und das aus folgenden Gründen:

α) Erweicht man den graugrünen unauflöslichen Stoff der Excremente, der vorher durch Auskochen mit Wasser von den auflösbaren Theilen befreiet ist, in einer Eiweißauflösung, wohl vor dem Zutritt der Luft bewahrt, und an einen etwas warmen Ort gestellt, so erhält man eine wenig gefärbte Auflösung, die ein wenig nach Excrementen in der Diarrhoe riecht, und an der Luft braun wird. Abgedampft zeigt derselbe die nämlichen Erscheinungen, wie frischer im Wasser erweichter Koth, setzt einige Krystalle von phosphorsaurer Ammoniumtalkerde ab, und giebt alsdann ein braunes Extract. Er enthält mehr Eiweißstoff, als frischer Koth, aber dagegen keine Galle.

β) Wenn die Flüssigkeit, die man von frischem in Wasser erweichtem Koth erhält, an freier Luft steht, so färbt sie sich nach und nach rothbraun, auch bei 2 bis 3° Wärme. Da dieser Stoff eine rothbraune Farbe hat, so scheint derselbe, so wie sich die Flüssigkeit färbt, erzeugt zu werden; und es ist ziemlich wahrscheinlich, daß dies auf Kosten des Gallenstoffs geschieht, weil eine dergleichen Flüssigkeit, die oft gekocht, und überhaupt alt worden, mit Salzsäure einen geringern Bodensatz, als die frische, giebt. Die Menge dieser Materie belief sich in dem Versuche, wo ich dieselbe zu bestimmen suchte, zu 30 Gran auf 3 Unzen. Wenn aber meine Vermuthung über den Ursprung derselben richtig ist, so muß die Menge derselben durch weit mehrere Umstände variiren, als irgend eines andern Bestandtheils des Kothes.

d) Salze. Die Menge und Beschaffenheit derselben fand ich, wenn eine gegebene Menge eingetrockneten Extracts im offenen Tiegel zu Asche gebrannt wurde. Die Asche wurde mit Wasser ausgelaugt; die Lauge bis zur Trockenheit abgedampft und in Alkohol erweicht, welches das salzsaure Natrum auflöste. Das zurückgebliebene alkalische Salz wurde mit Essigsäure neutralisirt, zur Trockne abgedunstet, und von neuem in Alkohol aufgelöst. Die Auflösung gab nun durch Abdampfen und Verbrennen das Natrum, und das in Alkohol unauflösliche bestand aus phosphorsauren und schwefelsauren Salzen. Von dem phosphorsauren Natrum war inzwischen so wenig vorhanden, daß es das Kalkwasser kaum bemerkbar niederschlug, dagegen machte es mit salpetersaurem Baryt einen beträgtlichen in freier Säure unauflöslichen Bodensatz.

Die Flüssigkeit von 3 Unzen frischer Excremente enthielt:

Kohlensaures Natrum	=	3,5	Gran
Salzsaures Natrum	=	4	—
Schwefelsaures Natrum	=	2	—
Phosphorsaure Magnesie	=	2	—
Phosphorsaure Kalkerde	=	4	—

Der merkwürdigste Theil des Kothes war noch zu untersuchen übrig, nämlich die graugrüne schleimige Materie, die nach dem Ablaufen der Flüssigkeit auf dem Seihetuch zurückblieb, gerade jene grüne Materie, deren unvollständige Untersuchung in Thär's und Einhof's Analyse zu der meinigen Veranlassung gab.

Diese Materie läßt sich sehr schwer mit Wasser auslaugen, weil sie das Papier verstopft und dasselbe mit ei-

nem zähen Schleim überzieht, der die Flüssigkeit nur sehr langsam durchläßt, so daß eine einzige Filtrirung oft mehrere Tage erfordert. Deswegen, ob ich dieselbe gleich mit Wasser fleißig wusch, sie sich setzen ließ, und das schwerere auf das Filtrum nahm, kann ich doch nicht dafür bürgen, daß nicht, in dem Zustande, worin sie von mir untersucht wurde, etwas von den im Wasser auflöslichen Theilen daran hängen blieb.

Auf dem Seihepapier bildet dieser Stoff eine, dem Nasenschleim ähnliche, graugrüne Masse, die bald an der Luft trocknet, wobei sie sich mit einer schwarzen Kruste überziehet, erhärtet, einschrumpft, und Sprünge bekommt. Diesen Körper hielt ich nun für eine Verbindung des Gallenstoffs mit irgend einem Bestandtheile des Chymus, der sich bei der Vermischung mit der Galle niederschlug. So wie er sich in dem Duodenum absonderte, konnte er jetzt gewiß nicht mehr seyn, sondern er mußte theils in dem Darmkanal, theils während des Versuches in der Luft, eine mehr oder weniger bedeutende Veränderung erlitten haben. Es war also nicht zu hoffen, daß man den Gallenstoff hierin mit allen den Eigenschaften wiederfinden würde, die er in der Galle besitzt, und es kam mir wahrscheinlich vor, daß diese Veränderung den genannten Verfassern Veranlassung gegeben hat, diesem Stoff seinen Ursprung von der Galle abzusprechen.

a) Ich versuchte zuerst diesen Körper mit reinem Kali zu zerlegen, das den Gallenstoff auflösen, und Galle wiedererzeugen sollte, wobei ich glaubte, daß die mit dem Gallenstoff verbundene Materie unaufgelöst überbleiben

könnte; doch das Kali bewirkte deutliche Anzeigen einer Zersetzung, veränderte die Farbe der Mischung ins Bräunliche, und gab einen aus Seifensiederlauge und Koth gemischten Geruch. Nach der einige Tage daurenden Digestion mit überflüßig zugesetztem Kothstoff (man erlaube mir, um der Kürze willen, diese Benennung) schmeckte die Lauge eben so kaustisch, wie vorher. Das Kali gab eine bräunliche Auflösung, die, mit irgend einer Säure niedergeschlagen, ihre Farbe größten Theils verlor, und eine Materie absetzte, welche, ihrer Farbe und ihrem Verhalten nach, vollkommen dem glich, was das Kali unaufgelöst gelassen hatte. Bei dem Niederschlagen mit einer Säure entwickelte sich Kohlensäure, und die Mischung erhielt einen deutlichen Gallengeruch. Ich sahe hieraus, daß, wenn eine größere Menge kaustischen Alkalis den Gallenstoff aufzunehmen vermögte, es auch den freigemachten Theil des andern Bestandtheils des Kothstoffes auflösen würde; die Säuren müßten also diese Stoffe zusammen niederschlagen, und die Verbindung in dem nämlichen Zustand als vorher zurückerhalten werden. Da ich bei einer andern Gelegenheit den zähen schleimigen noch ungetrockneten Theil des Kothstoffs, welcher über dem übrigen auf dem Filtrirpapier stand, in kaustischem Kali erweichte, so wurde die ganze Auflösung zähe, und ließ sich wie Eyweiß in lange Fäden ziehen. Nach der Durchseihung, wobei eine dünne, der vorigen Kaliauflösung ähnliche, Flüssigkeit durchging, blieb auf dem Filtrum ein zäher, dem Nasenschleim ähnlicher Körper zurück, und unter demselben der von dem Kali etwas veränderte braune Kothstoff, womit sich nachher der Schleim leicht mengen ließ. Ich zog daraus die Folge-

rung, daß der Kothstoff zugleich Darmschleim enthalte, der denn sowohl in Wasser als in Alkalien unauflöslich seyn mußte. Da es mir indessen nicht immer glückte, den Schleim ungefärbt zu erhalten, und der Gallenstoff, wie ich denselben im folgenden Versuche aus dem Koth schied, auf eben die Weise vor der Auflösung zäh und schleimig wurde, wenn man ihn in Kali erweichte, so kann ich diesen Schleimgehalt für nicht mehr als wahrscheinlich ausgeben.

b) Da die mit Gallenstoff im Koth vereinigte Materie nach den vorhergehenden Versuchen im Wasser auflösbar zu seyn schien, so versuchte ich, den Gallenstoff in eine unauflösliche Verbindung mit Kalkerde zu bringen, wobei beides durch Wasser sollte von einander geschieden werden können. Ich rieb daher eine Portion Kothstoff mit kaustischer Kalkerde und Wasser. Die Masse zeigte sogleich durch ihr Verhalten, daß sie zerlegt würde. Ich bekam eine flockige, gelbe, etwas in das Braune fallende unauflösliche Verbindung, und das Wasser färbte sich gelb. Die überflüssige in der durchgeseiheten Flüssigkeit enthaltene Kalkerde wurde mit Kleesäure gefället und der Rückstand bei gelinder Wärme bis zur Trockne abgedampft. Während dessen fieng er an, mit einem Geruch von faulem Leim in Fäulniß überzugehen, wurde trübe, und gab zuletzt obgleich in geringer Menge, eine schmutzig gelbbraune trockne Masse. Die Kalkverbindung, mit Salzsäure gesättigt, sonderte Kothstoff ab, der dem Ansehn nach demjenigen ähnlich war, welcher sich aus der Kaliauflösung niederschlug, aber wahrscheinlich an Gallenstoff reichhaltiger.

c) Ein anderer Theil getrockneten Kothstoffes wurde

in Aether erweicht, die Auflösung wurde gelbbraun, und hinterließ nach dem Abdampfen eine beträchtliche graulich-braune Masse, die sich sehr wenig in Wasser auflöste, aber ihm einen eigenthümlich aromatischen Geruch und einen pfefferartigen Geschmack mittheilte. Um das Verhalten derselben mit dem der Galle zu vergleichen, erweichte ich eine Portion getrockneter Galle in Aether, wodurch ich eine schwach grünlich gefärbte Auflösung bekam, die nach dem Abdunsten einen in Wasser schwer aufzulösenden Stoff zurückließ, welcher in Wasser erweicht, nach einigen Tagen gänzlich eben den Geruch und beinahe auch eben den Geschmack erhielt, als der vom Koth erhaltene, nur daß letzterer etwas weniger bitter war. Eben dies Resultat erhielt ich auch, wenn die in Alkohol aufgelöste Galle mit Aether niedergeschlagen, und die Aetherauflösung auf die erwähnte Art behandelt wurde. Die nach dem Abdampfen der Aetherauflösung rückständige Materie war sehr leicht zu schmelzen, floß auf kochendem Wasser wie Oel, schmolz auf Papier, und machte auf demselben einen Fettflecken, entzündete sich am Licht, und brannte wie Oel.

Der mit Aether ausgezogene Kothstoff wurde in Wasser erweicht, das sich davon gelb färbte, und nach dem Abdampfen eine gelbbraune Masse hinterließ, welche in allem derjenigen ähnlich war, die man von dem mit Kalkerde und Wasser behandelten Koth erhielt. Hier hatte ich also die erste deutliche Spur von Gallenstoff, der mit einer in Wasser auflöslichen Materie zu einer unauflöslichen Substanz verbunden war.

d) Ein anderer Theil des Kothstoffes wurde in Alkohol erweicht, der sich davon gelbgrün färbte, und nach

dem Abdunsten eine grüngelbe Masse zurückließ, welche dem im vorigen Versuch erhaltenen fetten Stoff sehr nahe kam, ausgenommen daß sie eine dunkler grüne Farbe hatte. Da ich befürchtete, daß der Kothstoff während der Erweichung im Wasser und der langsamen Durchseihung sich in seiner Zusammensetzung bedeutend verändern könnte, so erweichte ich ½ Uz. von frischem Koth in 3 Uz. wasserfreiem Alkohol, und laugte ihn mit warmen Alkohol, so lange dieser sich färbte, aus. Die gelbgrüne Alkoholauflösung veränderte an der Luft ihre Farbe, die ins Braune fiel; in einer Retorte abgedampft, gieng der Alkohol über, und hinterließ eine trübe Flüssigkeit, welche die von dem Alkohol aufgelösten Stoffe, mit dem Wasser des Kothes vermischt, enthielt. Diese wurde mit noch mehr Wasser verdünnt und durchgeseiht, worauf ein hellgrüner Stoff auf dem Papier sitzen blieb, der unter dem Trocknen mehr und mehr dunkelgrün, an einander hängend und klebend wurde, und dem Aussehen nach ganz dem Saftgrün (Succus spin. cervin) glich. Er hatte keinen Geschmack, schmolz im Licht zu einem grünen Oel, machte einen gelbgrünen Fettflecken auf dem Papier, entzündete sich und brannte wie Fett, jedoch nicht ohne Tocht wie ein Harz. Mit kaustischer Kalilauge gemengt wurde er zuerst schleimig, und löste sich nachher mit einer schwachgrünlichen Farbe auf, ohne daß man dabei den kaustischen Geschmack des Alkali aufheben konnte, selbst wenn man mehr davon hinzuthat, als sich auflösen ließ. Kochende Lauge löste eine größere Portion auf als kalte; dagegen setzte sie aber während der Abkühlung einen größern Theil des aufgelösten mit hellgrüner Farbe ab. Von der Schwefelsäure

wurde die Auflösung gefällt, wobei sich die fette Materie mit grüner Farbe absetzte, und auch die Flüssigkeit, gleich einer Kupfersolution grün wurde, ganz so, als wenn man frische Galle mit Schwefelsäure fällt; sie wurde aber während der Adampfung nicht wie frische Galle rothbraun, sondern schmutzig graubraun. Zu Zeiten war dieser Stoff leichter in Kali aufzulösen, und bekam dann von der Schwefelsäure bloß eine graugrüne Farbe.

In allen den Versuchen, die ich zur Erhaltung dieser Materie aus getrocknetem Kothstoff und aus frischen Excrementen anstellte, verhielt dieselbe sich stets gleich, außer einigen geringen Verschiedenheiten, die vermuthlich von den ungleichen Graden der Fäulniß herrührten.

Außer dieser Materie enthielt die Auflösung von frischem Koth in Alkohol alle die Stoffe, die sich in einem mit Alkohol gefällten wäßrigen Extract finden, nämlich Galle, den eigenthümlichen Stoff und Kochsalz; die Auflösung, welche man mit Alkohol von ausgelaugtem Kothstoff bekömmt, enthielt nebst dem Gallenstoff eine Portion der eigenthümlichen Materie, welche ich als aus einer Veränderung des Gallenstoffs entsprungen ansehe, was auch eben hierdurch noch mehr bestärkt zu werden scheint. Spuren von Galle, d. i. von der Verbindung des Gallenstoffs mit Natron, fand ich darin nicht, wenn der Koth vorher gut mit Wasser ausgewaschen wurde.

Aus allen diesen Versuchen schloß ich, daß die fette gelbgrüne, in Alkohol auflösliche, Materie des Koths Gallenstoff sey, der durch seine Verwandtschaft zu einem in dem Chymus befindlichen Stoffe aus seiner Verbindung

mit dem Natron in der Galle niedergeschlagen wurde, und sich nunmehr durch verdünnte kaustische Alkalien sehr schwer von demselben scheiden ließe. Inzwischen unterscheidet sich derselbe von dem aus frischer Galle durch Säuren gefällten Gallenstoff, und man erkennt seinen Ursprung allein an einigen rückständigen Charakteren und dem Umstande, daß der Gallenstoff sich nothwendig in den Excrementen finden muß, weil er in die Blutmasse nicht wieder zurücktritt.

e) Erweicht man das in Alkohol Unauflösliche des Kothstoffs in lauem Wasser, so erhält man eine schwach gelb gefärbte Auflösung, die weder Geruch noch Geschmack hat, in der Luft dunkler, und wie faulender Leim stinkend wird. Abgedampft hinterläßt dieselbe eine extractähnliche bräunliche Masse, die sich in Wasser nicht mehr vollständig auflöst, und vollkommen derjenigen gleicht, welche bei der Behandlung des Kothstoffs mit Kalkerde und Aether erhalten wurde. Sie verändert sich an der Luft sehr leicht und geht in Fäulniß, wodurch sie oft den Geruch von gefaultem Urin bekömmt, welchem ich jedoch dadurch zuvor zu kommen suchte, daß ich dann und wann unter dem Abdampfen ein wenig Weingeist hinzusetzte. Diese Materie ist in Alkohol unauflöslich, wird von dem Gerbestoff schwach getrübt aber nicht gefällt, die trübe Mischung wird in der Wärme wieder helle, schlägt sich aber nach einigen Tagen nieder, während die Masse zu faulen beginnt. Essigsaures Blei macht einen schwachen weißen Niederschlag in derselben, ohne daß davon die Farbe der Auflösung geschwächt wird. Nach dem Einkochen bis zur Trockenheit ist sie etwas weniges auflöslich in Alkohol. Mischt man eine Auf-

lösung derselben in Wasser mit einer Auflösung des in dem vorigen Versuch erhaltenen Gallenstoffs in Alkohol, so fällen sie sich einander, theils durch ihre gegenseitige Verwandtschaft, theils durch die der Auflösungsmittel und der Niederschlag ist leicht, graugrün, schleimig und setzt sich in langer Zeit nicht aus der Auflösung ab, gänzlich so, wie der schleimige im Wasser aus dem Koth aufgeschlemmte Stoff. Hat die Auflösung dieses letztern Stoffes in Wasser über Nacht und zwar in einem offenen Gefäße gestanden, so ist seine Zusammensetzung schon verändert, die Flüssigkeit ist gefärbt, und der Gallenstoff wird von dem Wasser allein ohne Verminderung der Farbe niedergeschlagen, um so mehr als der vorige in Wasser auflösliche Stoff durch seine Veränderung auch in Alkohol auflöslich wird.

f) Der mit Wasser ausgezogene Kothstoff ist nach der Trocknung graugrün. Alkohol löst eine neue Portion Gallenstoff daraus auf; er wird aber immer schwerer aufzulösen, und wenn er darauf in Wasser erweicht wird, so nimt dieses wieder eine neue Portion von der mit Gallenstoff verbundenen Materie auf. Wie weit derselbe durch diese abwechselnde Erweichung in Alkohol und Wasser zerlegt werden kann, habe ich nicht versucht, ich fand indessen, daß, wenn der Alkohol anfing, immer geringere Quantitäten aufzulösen, das Rückständige leichter vom Aether mit einer schönen hellgrünen Farbe aufgelöst, und die Aetherauflösung von Alkohol niedergeschlagen werden konnte; das in Aether aufgelöste hatte indessen eben die äußeren Charactere als das vom Alkohol aufgenommene und seine Niederschlagung rührte allein davon her, daß die

Mischung eine geringere Portion aufgelöst enthalten konnte. — Ich habe zwar keine Gallensteine untersucht, allein es scheint wahrscheinlich, daß der grüne in Aether auflösliche, in Alkohol aber schwer aufzulösende, Stoff der Gallensteine den Gallenstoff in eben dem Zustande als jener, mit Fettwachs gemengt, enthalten dürfte.

g) Der auf diese Weise ausgewaschene und getrocknete Kothstoff ist grau, und läßt nach der Verbrennung in offenem Feuer einen Theil Asche zurück, die aus Kieselerde und phosphorsaurem Kalk besteht. Auf Kohlen geworfen wird derselbe schwarz, bläht sich auf, und riecht nach gebrannten thierischen Stoffen, ohne jedoch sich zu entzünden, oder mit Flamme zu brennen. Derjenige Stoff, den ich hier Kothstoff nannte, besteht also aus verändertem Gallenstoff, vereinigt mit einem andern eigenthümlichen, in Wasser auflöslichen, geruch- und geschmacklosen Stoff, der dem Leim gleicht, aber nicht gelatinirt, und auch nicht von dem Gerbestoff gefället wird. Außer diesen und den Erden, welche die Asche derselben enthält, befindet sich auch noch wahrscheinlich Darmschleim darin.

Drei Unzen frischen Koths gaben 226 Gran getrockneten Kothstoff. 45 Gran davon gaben durch mehrmahlige Ausziehung mit Alkohol 12 Gran Gallenstoff, und mit Wasser ausgewaschen ungefähr 8 Gran von dem eigenthümlichen darin vorhandenen Stoff, nebst 12 Gran Asche nach dem Verbrennen. Die übrigen bei dem Verbrennen abgegangenen 13 Gran kenne ich ihrer Natur nach nicht. Allein da ich die abwechselnde Erweichung in Alkohol und Wasser nicht, bis sie gänzlich sich aufzulösen aufhörten,

fortsetzte, so halte ich es für wahrscheinlich, daß ein kleiner Theil der genannten Materien, mit Darmschleim und vielleicht einigen unauflöslichen extrahirten Körpern in der feinsten mechanischen Theilung vermischt, diesen Rückstand ausmachte.

Die Excremente enthalten außer diesen Bestandtheilen beträglich viel Wasser, dessen Menge sich allezeit durch deren ungleiche Consistenz zu erkennen giebt. Ich trocknete im Wasserbade 2 Unzen frischen Koth von der vorher erwähnten mittleren Consistenz, und diese gaben 4 Drachmen 17 Gran trocknen Koth. Diese 2 Unzen enthielten also 1 Unze 3 Drachmen 43 Gran, oder beinahe ¾ ihres Gewichts Wasser.

Dieser Untersuchung zu Folge enthält der Koth bei mittlerer Consistenz auf 100 Theile:

Wasser — — — —		73,3
In demselben auflösliche Theile:		
Galle — —	0,9	
Eiweißstoff —	0,9	
Eigenthümlichen Extractivstoff —	2,7	— 5,7
Salze — —	1,2	
Extrahirte unauflösliche Stoffe —		7,0
In dem Darmkanal niedergeschlagene Stoffe:		
Gallenstoff		
Eigenthüml. thierisch. Stoff		— 14,0
Unauflösliches		
		100

Was ich hier über die Verhältnisse zwischen den Bestandtheilen des Koths anführte, gilt natürlicher Weise

nur von diesem Versuch, und selbst nicht einmal mit der Genauigkeit und Bestimmtheit, als ich es hier aufgezeichnet habe. Dergleichen Analysen können niemals mehr seyn, als ungefähre Darstellungen der Verhältnisse, worin man die näheren Bestandtheile unter einander gemischt antrifft, denn unter diesen angeführten Bestandtheilen des Kothes ist nicht ein einziger, welcher nicht bei den unbedeutendsten Umständen, selbst bei gesunden Menschen, sehr beträchtlich variirt. Der Urin, die Ausdünstung und insbesondere der Koth bleiben sich niemals gänzlich gleich, weil sie Excretionswege sind, durch welche sich die Natur derjenigen Körper entledigt, deren sie sich nicht mehr zu ihren Absichten bedienen kann, und welche nach der ungleichen Beschaffenheit und Menge der Speisen und Getränke 2c. allezeit abweichen.

Dieser Untersuchung über die Zusammensetzung des Menschenkoths will ich nun noch einige Anmerkungen über das Verhalten desselben im Allgemeinen beifügen.

In dem Darmkanal liegen die Excremente gänzlich außer aller Einwirkung der Organisation, diejenige ausgenommen, welche der Darmsaft auf dieselbe äußern mag; sie müßten deswegen durch das Zuthun der Wärme und des Wassers sich beständig in ihrer Zusammensetzung verändern, und in eine Art Fäulniß übergehn, in so fern der Darmsaft die Verwandtschaften ihrer Grundstoffe nicht ganz und gar würde hemmen können; die Erfahrung hat aber gelehrt, daß demselben eine solche hemmende Kraft mangelt. Sie sind also wirklich in Fäulniß begriffen, allein unter ganz andern Erscheinungen als in der freien Luft, weil hier der mächtige Einfluß des Sauerstoffes fehlt, und sie

erfahren eben die Veränderungen, als im allgemeinen die thierischen Stoffe, die man in verschlossenen Gefäßen faulen läßt. Dabei wird dasjenige, was sie an Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel in sich hatten, mit Wasserstoff vereinigt, und erzeugt gasförmige Verbindungen, welche den Excrementen ihren eigenthümlichen Geruch ertheilen, und woraus die Gasarten bestehen, welche die meisten Thiere durch den Mastdarm gehen lassen. Thär und Einhof bewiesen dies noch näher in ihren Versuchen über die Fäulniß des Kuhmistes, der durch Auflegung von Lehm vor dem Zutritt der Luft größtentheils bewahrt war. Sobald der Koth an die Luft kommt, so wird auch schon sein Verhalten verändert; der Kohlenstoff, der Schwefel, der Phosphor werden gesäuert, und der Stickstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Ammonium, ein anderer Theil seiner Bestandtheile verbindet sich zu Essig, und andere zu riechenden Stoffen, die die Verwandlung thierischer Körper in freier Luft charakterisiren. Die Fäulniß der Excremente würde gewiß in dem Darmkanal noch weiter gehen, als jetzt geschieht, wenn dieselben nicht beständig durch frischen Darmsaft abgespült, und während ihres langen Aufenthalts in dem Mastdarm und dem Colon immer trockner, fester würden, was also die Bedingungen der Fäulniß aufhebt. Eigentlich muß man der Galle den eigenthümlichen Gestank derselben und ihre Leichtigkeit in Fäulniß überzugehen, zuschreiben, denn die Excremente der gelbsüchtigen haben wenig Geruch. Hierbei erinnere ich mich eines Versuches, den Digestionsprozeß nachzumachen, den ich in einer müßigen Stunde an einem fremden Orte anstellte, wo mir alle Hülfsmittel fehlten, die Resultate gehörig zu

un-

untersuchen. — In dem Weißen eines Hünereies, das ich mit Wasser verdünnte, erweichte ich eine Quantität gekaueten Braten, und ließ ihn in einer zugepfropften Flasche 6 Stunden an einem warmen Ort stehen. Ich hoffte daß die eiweißhaltige Flüssigkeit das Fleisch auflösen würde, und wollte alsdann mit Ochsengalle, der einzigen die ich bekommen konnte eben die Fällung bewirken, welche die Galle, wie man glaubt, in dem Zwölffingerdarm hervorbringt. Nach der ausgesetzten Zeit fand ich die Flüssigkeit in Gährung, den Propfen von der Flasche geworfen, und einen großen Theil der Flüssigkeit ausgelaufen. Welche Gasarten sich hiebei entwickelten, konnte ich nicht untersuchen. Dessen ungeachtet vermischte ich sie mit Galle, die keinen Niederschlag hervorzubringen schien, und propfte die Flasche zu. Da ich nach 12 Stunden dieselbe öffnete und die Masse durchseihte, so hatte sie einen Gestank, der ganz dem von frischem und dünnen Koth glich, der sich aber nach einigen Stunden wieder an der Luft verlor, und bloß den Bratengeruch zurückließ. Wurde die Flasche aufs neue zugepropft, und an einen warmen Ort gestellt, so kam auch der Kothgeruch wieder. Unterdessen fand ich die Galle ungefället mit dem Eiweiß in der Auflösung vermischt, und das Fleisch schien ganz unverändert, bloß ein wenig gelb gefärbt. Uebrigens konnte ich damahls keine genauere Untersuchung anstellen, und dieser Versuch scheint einzig zu beweisen, daß die Galle, an einem für den Zutritt der Luft verschlossenen Ort, den Excrementen ihren eigenthümlichen, von dem anderer, in verschlossenen Gefäßen faulenden, thierischen Stoffe verschiedenen, Geruch giebt.

Die Wärme hat einen großen Einfluß auf die Excremente. Kocht man frischen Koth in Wasser, so verändert sich in einigen Augenblicken der eigenthümliche Geruch desselben und er riecht nun vollkommen wie frische, erst aus dem Kessel genommene, Wurst von Schweinsdärmen, wahrscheinlich daher, daß die Häute der Gedärme so von den auflöslichen Theilen der Excremente durchdrungen sind, daß durch Waschen nicht alles weggenommen werden konnte, oder es kann auch dieser Geruch von dem Darmsaft herrühren, welcher in dem Todesaugenblick in den kleinen Gefäßen, die denselben abscheiden, stehen blieb.

Kocht man die Excremente im Destillationsapparat, so erhält man ein klares stinkendes Wasser, das unbedeutend und mit einer graubraunen Farbe von Bleisolution gefället wird, und also ein wenig Schwefel enthielt. Während des Kochens blähet sich die Masse auf, und kann nur sehr schwer am Ueberlaufen verhindert werden, selbst dann, wenn man auch sehr wenig Koth mit viel Wasser kocht.

Brennt man getrocknete Excremente in einem offenen Tiegel, so verkohlen sie sich, blähen sich ein wenig auf, riechen amonialisch, entzünden sich endlich, und brennen mit einer sehr klaren und lange dauernden Flamme und vielem Ruß. Haben sie ausgebrannt, so ist der größte Theil der Masse in Asche verwandelt, und die Kohle, die alsdann zurückbleibt, ist sehr schwer vollständig zu verbrennen.

Eine halbe Unze getrockneter Excremente gaben 36 Gr. Asche, die aus kohlensaurem Natrum 2 Gr., salzsaurem Natrum 2 Gr., schwefelsaurem Natron, mit einem Atom phosphorsaurem gemischt, 1 Gr., phosphorsaurer Kalkerde

mit ein wenig phosphorsaurer Talkerde gemengt 24 Gran, Spuren von Gyps und Kiesel 4 Gran bestand. 4 Gran Verlust waren meistentheils Kohlenstoff, welcher unter dem Ausglühen dieser Bestandtheile zerstört wurde.

Die Säuren, besonders die Schwefel- und Salzsäure entwickeln aus frischem Koth einen stärkern Kothgeruch, und nach dessen Verschwinden einen Gallengeruch. Die concentrirten Säuren schwärzen ihn nicht, sondern färben ihn dunkelviolett. Geruch von Essigsäure habe ich nicht merken können. Die Säure löst eine kleine Portion phosphorsaure Erdsalze auf, welche von Alkalien mit brauner Farbe gefället werden, weil sie wahrscheinlich zugleich ein wenig Gallenstoff mit auflöste.

Leitet man oxydirtsalzsaures Gas durch mit Wasser ausgelaugten und hierauf mit destillirtem Wasser gemengten Koth, so verliert er nach und nach Farbe und Geruch, wird weiß, fettig und löst sich nicht in Wasser auf. Alkohol löst im Kochen einen fettigen Körper daraus auf, welcher dem vorher aus dem Kothstoff erhaltenen Gallenstoff, die Farbe ausgenommen, gleicht, über dem Licht schmilzt, auf dem Papier Fettflecke macht u. s. w. Er scheint also von übersaurer Salzsäure modificirter Gallenstoff zu seyn, auf die nämliche Art, als man die Galle, ohne sie zu zerstören, durch übersäuerte Salzsäure bleichen kann.

20.

Chemische Analyse der Linsen (Ervum Lens) und der Schminkbohnen (Phaseolus vulgaris).

Von Heinrich Einhof.

A. Untersuchung der Linsen.

1. Die zu den folgenden Versuchen angewandten Linsen waren von der gewöhnlichen kleinen Art und auf einem lehmigen Boden gezogen. 8 Unzen derselben verloren durch das Austrocknen 1 Unze 2 Quentchen.

Acht Unzen trockne Linsen wurden zwei Tage in Wasser eingeweicht, dann zerrieben und der Brei noch einen Tag macerirt. Dieser, hierauf völlig zerrieben und auf einem Siebe ausgewaschen, hinterließ 1 Unze 1 Quentchen 20 Gran einer rothbraunen faserigen Substanz, die zum Theil aus den äußern Häuten der Linsen, zum Theil aber aus stärkmehlartiger Faser in Verbindung mit etwas thierisch-vegetabilischer Substanz d. H. bestand. Sie stieß, auf Kohlen geworfen, einen Brodtgeruch aus und gab mit Wasser gekocht eine kleisterartige Flüssigkeit, welche durch Galläpfelaufguß milchig wurde. In ätzender Kalilauge löste sich der größte Theil auf; die Auflösung war gallert-

artig und rothbraun. Bei ihrer Verbindung mit Wasser, sonderte sich das Aufgelöste zum Theil, wie ein dicker Brei, wieder ab; die überstehende Flüssigkeit hatte eine schöne braunrothe Farbe, die durch Salzsäure in eine citrongelbe verwandelt wurde, wobei sich ein hellbgelber flockiger Niederschlag, der in thierisch-vegetabilischer Substanz d. H. bestand, bildete.

2. Die durch das Sieb gelaufene milchige Flüssigkeit klärte sich binnen kurzer Zeit. Sie wurde vom Bodensatz abgegossen und dieser einige Mahle mit Wasser nachgewaschen, darauf alles filtrirt und bis auf ein Viertel eingekocht. Hier schied sich Eiweiß, in röthlichen Flocken, ab, das trocken 44 Gran wog.

Die Flüssigkeit röthete jetzt das Laccmuspapier sehr stark; sie erlitt weiße Trübungen durch kleesaures Kali, Kalkwasser, salpetersaures Quecksilber, Eisenauflösung, schwefelsaures Silber und Baryt.

Bei der ferneren Verdunstung sonderte sich ein weißes Pulver ab, das trocken 16 Gran wog und aus phosphorsauren Erden bestand. Nach Absonderung derselben erlitt die Flüssigkeit bei ihrer Erwärmung neue Trübungen, die aber beim Erkalten wieder verschwanden. Das Ganze wurde bis zur Consistenz eines steifen Honigs abgeraucht. Das erhaltene Extract wog 6 Quentchen, hatte eine braune Farbe und einen bitterlich-salzigen Geschmack.

3. Alkohol löste ein Drittel des Ganzen auf. Die Auflösung war hellbraun. Nach Abziehung des Alkohols schwammen in der Flüssigkeit einige Flocken, die vielleicht thierisch-vegetabilische Substanz d. H. waren. Die filtrirte

Flüssigkeit lieferte eine braune, durchsichtige, extractähnliche Substanz, von einem wenig süßen, nicht unangenehmen, Geschmack.

Der vom Alkohol ausgezogene Rückstand gab mit Wasser eine trübe Auflösung, welche auf dem Filter 6 Gr. phosphorsaure Erden zurückließ. Sie wurde durch die Atmosphäre nicht verändert. Bei ihrer Verdunstung hinterließ sie Pflanzenschleim, der eine braune Farbe und einen salzigen Geschmack besaß und 3 Quentchen 50 Gran wog.

4. Der in 2. angeführte Bodensatz war mehlartig. Er wurde mit einer großen Menge Wasser vermengt, woraus sich in der Ruhe zuerst ein stärkmehlartiges, mit einigen grauen Flocken vermengtes, endlich aber ein leichteres Pulver absetzte. Ersteres war größten Theils Stärke mit wenig thierisch-vegetabilischer Substanz d. H., letzteres thierisch-vegetabilische Substanz d. H. mit wenig Stärke.

Der ganze Bodensatz wurde mit einer schwachen Auflösung des kohlensauren Ammonium übergossen. Der größte Theil löste sich zu einer röthlichen trüben Flüssigkeit auf. Der Rückstand wurde noch ein Mahl mit Ammoniumauflösung ausgezogen, dann ausgewaschen. Er bestand aus reiner Stärke und einer grünen faserigen Substanz, die sich wie stärkmehlartige Faser verhielt. Erstere betrug 2 Unzen 5 Quentchen, letztere 2 Quentchen 40 Gran.

Die ammonialische Auflösung wurde mit Salzsäure versetzt, worauf ein starker, weißer, käseartiger Niederschlag entstand. Dieser gab beim Trocknen spröde dunkelbraune

Stücke, an Gewicht 2 Unzen 7 Quentchen 53 Gran. Sie waren thierisch-vegetabilische Substanz d. H.

5. In 8 Unzen trocknen Linsen waren demnach enthalten:

	Unz.	Quentch.	Gr.
Faserige Substanz (1 und 4)	1	4	
Eiweiß (2) — —	=	=	44
Phosphorsaure Erden mit wenigem Eiweiß (2 und 3) —	=	=	22
In Alkohol auflösl. Extract (3)	=	2	=
Pflanzenschleim (3) —	=	3	50
Stärke (4) — — —	2	5	=
Thierisch-vegetabil. Subst. d. H.	2	7	53
	7	7	49

B. Untersuchung der Schminkbohnen.

6. Die hier in Rede stehenden Schminkbohnen sind unter dem Nahmen Schwerdtbohnen bekannt; sie waren in einem fetten Gartenboden gezogen.

8 Unzen dieser Schminkbohnen hinterließen, nach ihrem gänzlichen Austrocknen 6 Unzen.

8 Unzen der getrockneten Bohnen wurden mit Wasser eingequellt und, nachdem sie erweicht waren, von ihren äußern Häuten befreiet; diese wogen trocken 4 Quentchen 48 Gran.

Die abgeschälten Bohnen gaben durch Zerreiben eine sehr zähe und schmierige Masse, welche beim Auswaschen eine ganz weiße, feine, fasrige Substanz hinterließ. Diese war nach vielem Auswaschen noch schleimig im Anfühlen,

erhielt beim Trocknen auf der Oberfläche eine braune Schattirung und hinterließ 7 Quentchen 5 Gran. Sie bestand aus stärkeartiger Faser mit wenig thierisch-vegetabilischer Substanz d. H.

7. Die durch das Auswaschen der zerriebenen Bohnen erhaltene Flüssigkeit war schleimig und milchweiß. Sie röthete das Lakmuspapier. Der Alkohol schlug daraus Pflanzenschleim nieder. Mit mehrerem Wasser verdünnt, ließ sie zuerst ein weißes Pulver fallen, das aus reiner Stärke bestand. Diese war etwas von der gewöhnlichen Stärke verschieden. Die Stücke zerfielen nicht in kaltem Wasser, und knirschten beim Zerdrücken nicht; angefeuchtet waren sie im Anfühlen klebrig. Sie wogen 2 Unzen 7 Quentch.

8. Nach einigen Stunden Ruhe bildete sich in der Flüssigkeit ein zweiter weißer und lockerer Niederschlag. Dieser bestand aus thierisch vegetabilischer Substanz d. H. mit etwas Amylum und stärkmehlartiger Faser. Das Ganze wog trocken 3 Quentch. 25 Gr.

Die Flüssigkeit blieb, nach Absonderung desselben, undurchsichtig und milchig. Sie wurde einer Wärme von 60° R. ausgesetzt, worauf sich ein käseartiger Niederschlag absetzte, der gesammelt und mehreremale ausgewaschen, das Lakmuspapier stark röthete. Beim Trocknen nahm er den Geruch des sauren Käse an; er gab endlich 1 Unze 1 Quentchen. 54 Gr. gelblichbraune, halbdurchsichtige und leicht zu zerbrechende Stücke, die aus thierisch-vegetabilischer Subst. d. H. bestanden.

9. Die Flüssigkeit war auch jetzt noch milchig; sie ließ sich, da sie so schleimig war, weder durch Ruhe noch durch das Filtriren klären. Ich dampfte sie ab; sie gerann nicht beim Aufkochen. Der Rückstand hatte eine Honigkonsistenz, war bräunlichweiß, schmeckte nicht unangenehm und etwas salzig, er betrug an Gewicht 1 Unze 7 Quentch. 30 Gr.

Der Alkohol, welcher damit digerirt wurde, erhielt eine citrongelbe Farbe; er wurde durch Wasser getrübt. Nach Abziehung des Alkohols schwammen im Rückstande einige Flocken von thierisch-vegetabilisch. Subst. d. H. Die davon geschiedene Flüssigkeit gab, durch Verdunstung, ein braunes etwas bitter und scharf schmeckendes Extract, an Gewicht 2 Quentch. 11 Gr.

Der in Alkohol unauflösliche Theil war hart, grauweiß und bröcklig. In Wasser getragen gab er eine zähe Flüssigkeit, aus welcher sich eine käseartige Materie absetzte. Diese bestand zum Theil aus thierisch-vegetabilischer Substanz d. H., zum Theil aus einer andern, in kohlensauren Alkalien unauflöslichen, animalischen Substanz, welche ich für Pflanzeneiweiß halte. Das Ganze wog 52 Gran.

Die schleimige Flüssigkeit hatte sich völlig geklärt. Sie gab durch Verdunstung bis zur Honig-Consistenz einen durchsichtigen, gelben und zähen Pflanzenschleim, von salzigem Geschmacke, an Gewicht 1 Unze 4 Quentch. 24 Gran.

10. Das Resultat dieser Untersuchung ist folgendes:

8 Unzen trockne Schminkbohnen gaben;

	Unz.	Quentch.	Gr.
Aeußere Häute (6) — —	•	4	48
Stärkeartige Faser (6) —	•	7	5
Stärkmehl (7) — —	2	7	•
Thierisch-vegetabilische Subst. d. H. mit etwas Stärkmehl und Faser (8)	•	3	25
Reine thierisch-vegetabilische Substanz d. H. (8) — —	1	1	54
In Alkohol auflösliches Extract (9)	•	2	11
Pflanzeneiweiß mit thierisch-vegetabilischer Substanz (9) —	•	•	52
Pflanzenschleim (9) —	1	4	24
	7	7	39

So auffallend sich die Schoten-Gewächse in ihrer äußern Gestalt und ihrer Vegetation von andern Vegetabilien unterscheiden, so auffallend zeichnen sie sich auch in ihrer Mischung aus, und sie tragen in dieser Hinsicht, so wie vielleicht alle natürliche Pflanzengeschlechter, einen ihnen eigenthümlichen Charakter. Die Saamenkörner derselben enthalten, in sehr großer Menge, eine animalische Substanz, die zwar in mancher Rücksicht mit den uns bekannten vegetabilisch-animalischen Materien übereinstimmt, von der andern Seite sich aber wieder davon so merklich unterscheidet, daß man sie mit Recht als einen besondern unmittelbaren Bestandtheil des Gewächsreiches ansehen kann. Wenn der Name, mit welchem ich sie bezeichnet habe, durch seine Länge auch nicht sehr gefallen mögte, so wird er doch, durch die Deutlichkeit mit welcher er den Gegenstand ausdruckt, vor andern den Vorzug verdienen.

Die thierisch-vegetabilische Substanz d. H. trug jedesmal Spuren einer Säure an sich, welche sich nicht allein durch das Laccmuspapier, sondern auch durch einen schwachen säuerlichen Geschmack zeigten, und die durch vieles Wasser nicht wegzubringen waren. Versuche, welche ich in der Absicht anstellete, um zur nähern Kenntniß dieser Säure zu gelangen, haben mir gezeigt, daß sie aus Phosphorsäure, im Ueberschuß an Kalk gebunden, bestehe. Das Wasser womit die frische Substanz abgewaschen war, röthete stets das Laccmuspapier, obgleich schwächer, wie die Substanz selbst. Es enthielt Phosphorsäure und Kalk. Ich digerirte eine gewisse Menge der feuchten Substanz mit verdünnter Salpetersäure. Ammonium fällete dann aus derselben phosphorsauren Kalk, und aus der mit Ammonium gesättigten Flüssigkeit schlug Kalkwasser ebenfalls phosphorsauren Kalk nieder; es war also saurer phosphorsaurer Kalk vorhanden. So viel ich weiß, hat man in andern Vegetabilien eine solche Verbindung des Kalks mit der Phosphorsäure noch nicht angetroffen. Ich habe sie indessen auch im Hafermehl gefunden.

Bemerkenswerth ist noch das Verhalten der thierisch-vegetabilischen Substanz d. H. gegen den Kalk, welches ich besonders bei der aus Linsen und Schminkbohnen abgeschiedenen bemerkte. In frisch bereitetem Kalkwasser löste sich dieselbe eben so leicht auf, wie im kohlensauren Ammonium. Die Auflösung war trübe und wurde durch alle Säuren, selbst durch die atmosphärische Kohlensäure zersetzt. Hingegen mit Wasser, das kohlensaure Kalkerde aufgelöst enthielt, abgewaschen, wurde sie in Alkalien schwer auflöslich, die Säure wurde neutralisirt und der Kalk aus dem Was-

ser abgeschieden. Diese letztere Erscheinung steht zuverlässig mit einer andern in Verbindung. Bekanntlich kochen sich die Hülsenfrüchte in hartem Wasser entweder schwer, oder gar nicht weich; man kann indessen hartes Wasser bequem zum Kochen der Hülsenfrüchte, durch einen geringen Zusatz von Potasche vorbereiten. — Der kohlensaure Kalk scheint also eine Erhärtung der thierisch-vegetabilischen Substanz zu bewirken. Wie er dies thue, und ob seine Wirkung nicht in besonderer Beziehung mit der sauren phosphorsauren Kalkerde stehe, kann ich nicht entscheiden.

Ich darf nicht unbemerkt lassen, daß die Auflösung der thierisch-vegetabilischen Substanz d. H. in Alkalien nie ganz vollständig ist. Sie bleibt bei jedem Verhältniß von alkalischer Auflösung trübe, welche Trübung theils von phosphorsaurem Kalk, theils aber auch von unaufgelöst gebliebener animalischer Substanz herrührt. Die Auflösungen klären sich in der Ruhe nicht; durch ein Filter geklärt, lassen sie in diesem eine, im äußern Ansehn der braunen Seife ähnliche, Materie zurück. Inzwischen ist es nur ein geringer Theil, welcher nicht aufgelöst wird.

Der Schleim aller von mir untersuchten Hülsenfrüchte hatte einen salzigen Geschmack, welches mich auf die Vermuthung brachte, daß irgend ein Neutralsalz darin gegenwärtig seyn mögte. Ich verkohlte 1,00 des getrockneten Schleims der Schminkbohnen; das Wasser womit die Kohle ausgewaschen war, reagirte schwach wie ein Alkali; einige Tropfen destillirten Essigs waren indessen hinreichend das freie Alkali zu sättigen, und ich vermuthe daher, daß

dasselbe seinen Ursprung aus der geringen Menge Asche zog, die sich bei der Verkohlung erzeugt hatte. Die Flüssigkeit gab 0,05 Theile eines salzigen Rückstandes, welcher aus salzsaurem, schwefelsaurem und phosphorsaurem Kali bestand.

Betrachten wir die Bestandtheile der Hülsenfrüchte in Hinsicht auf ihre Nahrungsfähigkeit, so müssen wir den Hülsenfrüchten als Nahrungsmittel für Menschen und Vieh einen sehr großen Werth zugestehen. Die thierisch-vegetabilische Substanz, welche sie in großer Menge besitzen, dem thierischen Körper so nahe verwandt, ist um so leichter fähig, demselben sich zu assimiliren, ihm Nahrungsstoff darzubieten. Ihre übrige Bestandtheile, der Schleim und die Stärke, spielen beim Nutritions-Geschäft ebenfalls eine sehr wichtige Rolle, und man sagt daher nicht zu viel, wenn man behauptet, daß sie das Nahrhafteste sind, was uns das Pflanzenreich liefert. Auch die Erfahrung bestätigt dies. Als Mästungsfutter für das Vieh hat man ihnen schon längst einen Vorzug vor den meisten Getreidearten eingeräumt, und als Nahrung für Menschen zeigen sie sich sättigender und ausdaurender. Man kann nicht so viel von gekochten Hülsenfrüchten genießen, wie von andern Vegetabilien, und man wird durch den Genuß ersterer vor wieder eintretendem Hunger länger gesichert, wie durch den Genuß dieser.

Die Hülsenfrüchte gehen unter günstigen Umständen, leicht in eine ammonialische Fäulniß über. Bei zerquetschten und angefeuchteten Erbsen bemerkte ich einen faulen stinkenden Geruch und die Erzeugung vieler Ma-

den. — Diese Uebereinstimmung mit animalischen Körpern erklärt ihre große Wirkung als Düngungsmittel. Nach Simonde [1]) sieht man die Lupinus albus im Toskanischen für unentbehrlich beim Ackerbau an. Ganze Felder werden damit besäet, um das grüne Kraut unterzupflügen, und die reifen Körner werden von den Gärtnern als ein äußerst kräftiges Düngungsmittel gebraucht, nachdem man ihre Keimkraft zerstört hat. Einige Pfunde sind hinreichend, einem kranken Oel- oder Fruchtbaum wieder aufzuhelfen.

21.

Ueber verschiedene Kupferverbindungen.

Vom Professor Proust.

Uebersetzt von A. F. Gehlen.

1. Ueber die Kupferhydrate. [1])

Berthollet d. j. sagt in einer im Institut vorgelesenen Abhandlung, daß die Hydrate, die z. B., so man aus dem schwefelsauren, salpetersauren und salzsauren Kupfer erhält, nicht bloße Gemische aus Oxyd und Wasser seyen, in dem Sinne, den ich damit verknüpft habe, sondern nur Salze

1) Man sehe dessen Gemälde der Toskanischen Landwirthschaft und das Decbr. Stück der Landwirthschaftlichen Zeitung von 1805.

1) Aus dem Journal de Physique T. LIX. P. 393 — 402.

auf einer niederern Stufe oder, wenn man will, mit weniger Säure als die, welche ich schwefelsaures, salpetersaures ꝛc. Kupfer mit dem Minimum von Säure genannt habe; woraus folgt, daß eben diese Hydrate die wahren Salze mit dem Minimum von Säure seyen, die man aus jedem Kupfersalze erhalten kann. Sie behalten stets Säure zurück, sagt er; diesem Bestandtheile verdanken sie ihre Farbe und von den grünen Niederschlägen unterscheiden sie sich nur durch die geringere Menge der letztern. S. oben S. 278.

Dieses Vorbringen zeigt, daß Berthollet noch jene vor Alters gehegte Meinung beibehält, daß, wenn ein Metallsalz sich in einer andern Farbe zeigt, als sein Oxyd besitzt, es dieselbe ausschließlich dem letztern verdanke. Gewohnt, dem Wasser sonst immer nur eine passive Rolle zuzugestehen, mußte es uns in der That schwer werden, zu glauben, daß diese Farbe nicht durch den wirksamsten Bestandtheil des neuen Gemisches veranlaßt würde: gegenwärtig aber, da wir durch Thatsachen weit besser unterrichtet worden, wäre es da nicht weiser, eine Theorie zu verlassen, die sich bloß auf schwache Muthmaßungen stützte, und uns einzig an das zu halten, was eben jene Thatsachen uns jetzt mit einleuchtender Wahrheit sehen lassen? Ich werde hier von diesen Thatsachen diejenigen beibringen, die mich nöthigten, meine Vorstellung über diesen Gegenstand zu ändern.

Entblößet man das gewöhnliche schwefelsaure Kupfer, oder, was dasselbe ist, das mit Säure beladene Oxyd, von seinem Wasser, so beraubet man es aller Farbe, man ver-

wandelt es in weißes Salz, gleich dem Zucker. Bringt man Oxyd in concentrirte Schwefelsäure, in ein verstopftes Glas, so wird es ebenfalls in weißes Sulphat umgebildet. Nun leite man auf diese weißen Verbindungen die Feuchtigkeit des Athems, der Atmosphäre, oder man setze dazu ein wenig Wasser: sie erhitzen sich damit, verbinden sich damit in einem bestimmten Verhältniß und werden endlich dadurch zu wahren blauen Sulphaten.

Das Sulphat und Muriat mit dem Minimum von Säure verlieren ebenfalls durch die bloße Entziehung des Wassers alle ihre Farbe; die Basen bleiben indessen immer mit ihren Säuren verbunden. Angenommen selbst, daß auch die Hydrate von der Säure einen Antheil zurück behalten: ohne letztere anzutasten, entfärbt man sie sehr leicht, bloß durch Entziehnng des Wassers. Wie will man nun mit dieser gleichzeitigen Entziehung des Wassers und der Farbe es vereinigen, daß die Gegenwart einer Säure diese Farben hervorbringen soll, welche zu bewirken sie doch aufhört, sobald als man sie concentrirt, sie auf einem Oxyde anhäuft; in dem Augenblick also, da man sie in Stand setzt, ihre färbende Eigenschaft mit größerer Stärke zu entwickeln? Wären die Säuren das wahre Princip, die ausschließliche Ursache der Farben dieser Salze, müßte da nicht ihre Schattirung heller werden, in dem Maße, als man ihnen die Säure entzieht? Wir sehen vielmehr sie an Intensität gewinnen, in dem Verhältniß, als man die Säuren entfernt; denn man wird darin übereinkommen, daß das Sulphat mit dem Minimum von Säure weit stärker gefärbt ist, als das mit dem Maximum, oder das gepülverte gewöhnliche schwefelsaure Kupfer. Eben so sehen

hen wir die Hydrate, deren Auflösung weder Baryt= noch Silberauflösung trübt, dieses ungeachtet, ganz so gefärbt, als diese verschiedenene Salze.

Um darzuthun, daß die Hydrate ihre Farbe nicht den Säuren verdanken, kommt es nur darauf an, ein Hydrat ohne Mitwirkung von Säure zu bilden: eine Operation, die jeder Lehrer der Chemie alle Jahr anstellt.

Man füllt ein Glas mit schwarzem Kupferoxyde und Ammonium. Das Oxyd löset sich bald, unter Erhitzung, auf, es verbindet sich mit Wasser, mit dem Ammonium; letzteres wird mit Hydrat überladen. Diese Auflösung ist von derjenigen nicht verschieden, die man mit Hydrat bereitet, das durch Alkalien dargestellt worden: sie besitzt keine andere Eigenschaften. Verdünnt man sie mit Wasser oder Weingeist, so läßt das Ammonium alsbald einen Theil seines Hydrats fahren, welches sich in blauen voluminösen Flocken absetzt, so daß es unmöglich zu verkennen ist. Wirkt das Licht auf das Gefäß, worin die Fällung geschieht, so zersetzt sich das Hydrat und wird schwarz. Wo hat dieses Hydrat, frage ich, Säure, und somit färbendes Princip, hergenommen?

Ebenfalls bildet sich Hydrat, wenn man eine Salmiakauflösung über schwarzem Oxyd kochen läßt. Verdünnt man sie nachher mit vielem Wasser, so läßt sie einen blauen Niederschlag fallen, über dessen Beschaffenheit kein Zweifel obwaltet. Das unaufgelöst gebliebene Oxyd eignet sich dagegen Salzsäure an und bildet sich in unauflösliches grünes Muriat, oder mit dem Minimum von Säure, um.

Endlich so lösen die Oele aller Art, die mildesten vorzüglich, durch die bloße gewöhnliche Temperatur der Luft

Kupferoxyd auf, und geben schön grüngefärbte Auflösungen, ohne daß man irgend einen Grund hätte, zu glauben, diese Farben seyen durch eine Säure bewirkt.

Das Hydrat, bemerkt Berthollet, zersetzt sich, in sehr geringer Wärme, langsam unter Wasser; Licht, Wärme beschleunigen diese Zersetzung ꝛc. Dies ist alles richtig, wie ich es seiner Zeit gezeigt habe, da wir aber unter dem Worte Zersetzung in der Chemie eine vollständige Spaltung zwischen dem Oxyde und der Säure, die Berthollet in den Hydraten annimt, verstehen, so kann man ihn, glaube ich, fragen: wenn ein Hydrat, durch Erhitzung auf einem Blatte Papier, in Braun übergeht, sein Oxyd entblößt zeigt, kurz erleidet, was man eine Zersetzung nennt, was wird dann aus der Schwefelsäure? Bleibt sie nun da auf dem Papier, mit dem Oxyde bloß gemengt? denn bei dieser Wärme, begreift man, kann sie sich concentriren, aber nicht verflüchtigen.

Wenn ein unter Wasser befindliches, der Sonne ausgesetztes, Hydrat in Braun übergeht, sich von selbst zersetzt, so geht seine Säure nothwendig in das Wasser über; aber welche Rolle spielt nachher diese Säure neben dem Kupferoxyde?

Es ist jetzt auch ein ausgemachter Grundsatz, daß, jemehr Säure ein Oxyd verloren hat, mit desto größerer Kraft es den ihm noch übrigen Antheil zurückhalte. Wenn dem so ist, woher entläßt dieses Oxyd so leicht diesen Rest von Säure, die, nach Berthollet selbst, mit steigender Kraft sich an dasselbe zu heften strebt? warum tritt nicht das Sulphat mit dem Minimum von Säure, deren es

doch mehr abgeben könnte, als ein Hydrat; warum tritt nicht ein Acetat mit dem Minimum von Säure, dessen Zustand noch weit leichter aufzulösen ist, dem ungeachtet nichts von seiner Säure an das Wasser ab, selbst nicht an siedendes? Um endlich einzusehen, wie sehr die Folgerungen, die Berthollet daraus, daß die Hydrate unter Wasser so leicht ihren Zustand ändern, ziehen will, ohne Grund sind; um, mit einem Wort, beurtheilen zu können, ob so mächtige Säuren, wie die Schwefel- und Salpetersäure, sich mit so großer Leichtigkeit vom Kupferoxyde trennen, und sich neben ihm indifferent verhalten können, darf man zu dem Oxyd nur zugleich einige Tropfen irgend einer Säure in das Wasser thun und das Resultat untersuchen. Wenn demnach die Hydrate sich so leicht von selbst zersetzen, so erfolgt dies nicht, weil sie Säure entlassen, was zu sehr allen Grundsätzen widerstreitet, und wovon Berthollet auch gar keinen annehmlichen Beweis giebt, sondern weil bei Stoffen, die eine nur so geringe Verwandtschaft zu einander haben, wie das Wasser und Kupferoxyd, das Licht, oder eine geringe Erhöhung der Temperatur schon für sich hinreichende Mittel sind, ihre Scheidung zu bewerkstelligen.

Berthollet läßt Wasser über Hydrat sieden, und entzieht ihm, wer sollte es glauben! ... schwefelsaures Kupfer? Nein, reine Schwefelsäure; er concentrirt sie und — erhält Vitriolöl! ... Sonst konnte das Kupferoxyd die Schwefelsäure dem Wasser entziehen; jetzt ist es umgekehrt, letzteres entreißt sie dem ersteren. Dieses Resultat leitet uns auf eine Folgerung, gegen die er, glaube

ich, nichts einwenden können wird. Da die Oxyde dem Wasser einen Widerstand entgegen setzen, der um so mehr abnimt, je mehr die Menge der Säure, die sie sonst besitzen, wächst, so wird man gewiß mehr Vitriolöl aus dem gewöhnlichen Sulphat, als aus dem mit dem Minimum von Säure, und aus letzterm mehr, als aus dem Hydrate durch Sieden mit Wasser erhalten können. — —

Aber ein einziger Versuch wird Berthollet zwei Wahrheiten lehren: erstlich, daß man dem schwarzen Oxyde nicht durch jene 0,07 Schwefelsäure, die er in einem Hydrate gefunden hat, die schöne Farbe und die Eigenschaften des letztern mittheile, und zweitens, daß man jenem Oxyde eben so wenig durch Wasser die Säure, ich will nicht sagen die, über welche wir uneinig sind, sondern auch die nicht einmal entziehe, die man ausdrücklich damit, in dem Verhältniß von 0,07, verbunden hat.

100 Gran meiner concentrirten Schwefelsäure gaben, mit Natron fast völlig gesättigt und mit Baryt gefället, 216 Gran schwefelsauren Baryt. Wenn 23 Gran von diesem nach Berthollet, 7 Säure enthalten, so werden hiernach 10 bis 11 Gran meines Vitriolöls 7 Gran Säuremasse enthalten müssen. Dies vorausgesetzt gehen wir zum Versuch:

In einem Kolben ließ ich, $\frac{3}{4}$ Stunden durch, 3 Unzen Wasser, ungefähr 12 Gr. Vitriolöl und 72 Gr. schwarzes, durch Zersetzung des salpetersauren Kupfers in einer Retorte erhaltenes, Oxyd sieden, goß nächstdem den Inhalt in ein Gefäß aus, zog die durch Absetzen geklärte Flüssigkeit mit einem Heber ab, und that dazu noch eben so viel

siedendes Wasser, womit ich den Satz ausgewaschen hatte. Diese Flüssigkeit nun zeigte bei der Prüfung folgende Eigenschaften:

1. Sie röthete auch die schwächste Lacmustinctur nicht.

2. Durch hydrothionsaures Wasser gab sie schwache Anzeigen auf Kupfer.

3. Sie fällete den essigsauren Baryt.

Ich übergoß hierauf den Satz, der seine schwarze Farbe behalten hatte, mit 4 Unzen siedendem destillirten Wasser. Dieses fällete, klar abgezogen, den Baryt nicht weiter, was auch nicht im mindesten mehr, so wenig als eine Anzeige auf Kupfer durch Schwefelwasserstoff, erfolgte, als ich nach und nach 18 Unzen Wasser zum Auswaschen verwandt hatte. Der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt endlich, der Anfangs erhalten worden war, wog, mit möglichster Sorgfalt gesammelt, nicht über 1 Gran: es fehlten also noch 22, um schließen zu können, daß das siedende Wasser dem mit 0,07 Schwefelsäure verbundenen Kupferoxyde auflösliche Theile entziehen könne.

Um zu erfahren, wie weit jener Erfolg sich treiben ließe, stellte ich noch zwei Versuche an, einen mit 16 Gr. Vitriolöl, den andern mit 20. Der Erfolg war noch derselbe: nie über 1 Gr. schwefelsauren Baryt und doch versprechen 7,10 und 14 Gr. reiner Säure uns sehr reichliche Niederschläge davon. Ich will mich bei diesen Resultaten nicht aufhalten: ich habe die Versuche umständlich beschrieben, damit Berthollet, ohne über die Verfahrensart in Zweifel zu seyn, sie wiederholen, und sich dann überzeugen könne, daß, wenn man mit Kupferoxyd Säure verbunden

hat in den Verhältnissen, welche die beiden Sulphate zusammensetzen, ferner wenn man Hydrat, dem selbst Sulphat mit dem Minimum von Säure beigemengt ist, sieden läßt, den Verwandtschaften keine solche Gewalt geschehe, das Wasser nicht die Bestandtheile jener Verbindungen scheide, kurz: daß man mit schwarzem Oxyd und Säure kein Hydrat darstelle, und durch Wasser nicht die Säuren von den Oxyden, wenn sie wirklich mit einander in Verbindung sind, trenne.

In den eben erzählten drei Versuchen bildet die Schwefelsäure zuerst auflösliches Sulphat und giebt eine blaue Auflösung; bei fortwährendem Sieden aber sättigt sich dasselbe mit Oxyd, geht dadurch in das Sulphat mit dem Minimum von Säure über, und die Flüssigkeit ist nun ungefärbt. In dem dritten Versuche fängt das Pulver an, grün zu werden, weil das außer Verbindung befindliche schwarze Oxyd, welches die Farbe dunkelt, sich dort in geringerm Verhältniß befindet, als in dem ersten und zweiten Versuch, und wenn man in der Flüssigkeit von dem ersten Sieden Salze findet, welche den Baryt fällen, so ist dieses offenbar nicht unverbundene Säure, sondern nichts weiter als Atome von gewöhnlichem schwefelsauren Kupfer.

„Ein ander Mahl, sagt Berthollet, gab ich so „starkes Feuer, daß das Oxyd zum Theil desoxydirt wurde „dann röthete das zuletzt übergegangene Wasser stark „das Lacmuspapier, und der wiederaufgelöste Rückstand „gab noch einen geringen Niederschlag mit salzsaurem „Baryt."

Hier wird die Parthie ungleich zwischen uns. Die angegebenen Resultate sind so weit von denen entfernt, die sich hätten ergeben müssen, daß ich, ohne die in jenen Zeilen befindlichen Ungenauigkeiten und Widersprüche aufzudekken, Berthollet nur einlade, jenen Versuch anzustellen: er wird dann Bemerkungen machen, die für ihn belehrend seyn werden.

Dieser Chemiker sagt: „Proust, den das Beste der „Wissenschaft so strenge gegen Andere macht, wird in den „Einwürfen, die ich ihm mache, keinen andern, als den „gleichen Beweggrund finden. Es scheint mir, daß er sich „getäuscht habe, wenn er behauptete: daß das kaustische „Kali das Kupferhydrat auflöse; bloß das kohlensaure Kali „besitzt diese Eigenschaft ꝛc."

Aus der Art, wie Berthollet sich weiter ausdruckt, ist ersichtlich, daß er über diese Auflöslichkeit nur nach demjenigen urtheilt, was er darüber in Chenevix's Arbeit gelesen zu haben scheint. Ich habe des letztern Abhandlung nicht gesehen; warum aber hat er nicht die Erfahrung selbst um Rath gefragt? Er gieße reines Kali in ein Fläschchen auf frisch gefälltes und ausgewaschenes Hydrat: er wird dieses großen Theils sich auflösen und die Flüssigkeit sich schön blau färben sehen; er erhitze diese Auflösung, und er wird bemerken, daß sie ziemlich lange die Wärme aushält, ehe sie schwarzes Oxyd absetzt. Aber es ist nicht einmahl nöthig, das reine Hydrat dazu anzuwenden; man darf nur dasjenige nehmen, welches unsern verschiedenen Kupfersalzen zur Basis dient. So treten das Sulphat und Nitrat mit dem Minimum von Säure, der

Grünspan, die natürlichen und künstlichen Muriate, das Bergblau, das kohlensaure Oxyd an das Kali sowohl ihre Säuren als ihre Hydrate ab.

Das durch das reine Kupferhydrat gefärbte Kali befolgt das Gesetz fast aller Verbindungen der Oxyde mit Alkalien. Die Auflösung wird durch bloßes Wasser zersetzt und läßt blaues Hydrat fallen. Geschieht es nun vermittelst der Säuren, daß das Hydrat jener Salze sich in den Alkalien auflöset und ihnen seine Farbe mittheilt? Um alle Zweifel zu entfernen, die man wegen jener rückständigen Säure noch haben könnte, würde ich den folgenden Versuch anstellen:

Man schüttele in einem Fläschchen gelöschten Kalk mit kohlensaurem Kupfer und Wasser: nach 10 — 12 Stunden erhält man ein schönes Bergblau. Hieraus lassen sich nun folgende Folgerungen ziehen:

Der Kalk entzieht dem Kali die Kohlensäure, und zwar vollständig: es findet keine Theilung Statt; dies ist eine Wahrheit, über welche kein Zweifel übrig ist. [2]) Wie sollte es denn nun wol zugehen daß der Kalk, dessen Verwandtschaft mächtig genug ist, um alle Kohlensäure dem Kali zu entziehen, d. h. einer der Substanzen in der Natur, welche die stärkste Anziehung ausüben, dieses Vermögen einem Oxyde gegenüber zu haben aufhörte, und zwar einem der am schwächsten anziehenden unter den Metalloxyden? Schließen wir hieraus, daß, wenn der Kalk die Kohlensäure nicht den Alkalien läßt, er sie sicher nicht den Oxyden lassen werde.

2) Vergl. Trommsdorff in diesem Journ. Bd. 2. S. 109. G.

Ich sagte in meiner ersten Abhandlung, daß das Hydrat sich sehr schnell der Säuren bemächtige, und daß es sich selbst mit den Basen des schwefelsauren, salpetersauren Kupfers in die Säure theile. Ich habe mich eben durch neue Versuche davon überzeugt; besonders merkwürdig aber ist es zu sehen, wie leicht sich das Hydrat in kohlensaures Kupfer umändert, wenn es sich in einem Strome von Kohlensäure befindet. Wenn nun, nach Berthollets Versicherung, das aus dem schwefelsauren Kupfer gezogene Hydrat selbst ein schwefelsaures Kupfer mit dem Minimum von Säure ist, so wird man zugeben müssen, daß dieses schwefelsaure Kupfer hier in offenem Kriege mit allen unsern Verwandtschaften ist: denn es verläßt, ohne Anstand, eine so mächtige Säure als die Schwefelsäure, gegen die Salpetersäure, die Salzsäure, die Essigsäure, die Kohlensäure u. s. w. [3])

Folgerungen.

Bis jetzt ist es durch Berthollet den jüngern noch nicht bewiesen, daß es schwefelsaures, salpetersaures, salzsaures, kohlensaures Kupferoxyd gebe, worin die Menge der Säure noch geringer ist, als in denjenigen Verbindungen, die ich unter dem Namen der mit dem Minimum von Säure kennen gelehrt habe, und daß sie, der Verschiedenheit der Säuren ungeachtet, dennoch diese beständige

3) Bucholz fand, daß das aus dem schwefelsauren Kupfer gefällete kohlensaure Kupferoxyd nicht bloß solches sey, sondern zugleich noch Schwefelsäure enthalte. Beiträge zur Erweit. und Bericht. der Chemie 3 Heft S. 116.

G.

Gleichförmigkeit in der Farbe und in den Eigenschaften besitzen können, die, bewährten Grundsätzen zu Folge, nur einer und derselben Verbindung zukommen kann.

Enthielt Berthollet's Hydrat einen Antheil von unzersetztem schwefelsaurem Kupfer, oder Rückbleibsel von schwefelsaurem Kali? Dies ist wol am wahrscheinlichsten und daher konnten seine Laugen den Baryt trüben. In welchem Zustande sie übrigens gewesen seyn mögen, so konnten sie ihm doch nie reine Säure geben. Damit ein Hydrat kein schwefelsaures Kali mehr enthalte, muß man es wenigstens zwei Tage hinter einander und immer mit kleinen Mengen kalten destillirten Wassers auswaschen, ehe das abgegossene Wasser nicht mehr den Baryt trübt. Man sollte nicht glauben, wie viel Zeit und wie oft wiederholtes Auswaschen nöthig ist, um einen Niederschlag von fremden Salzen zu reinigen, wenn er, seiner Natur nach, kein siedendes Wasser verträgt.

Wenn ein Hydrat, nach Berthollet's Behauptung, ein Sulphat ist, so widerstreitet es allen Grundsätzen, eine schwefelsaure Verbindung ihre Säure durch die bloße Wirkung des Lichts, der atmosphärischen Wärme, des Wassers ꝛc. verlieren zu sehen; denn wir bemerken, daß die empfindlichsten Verbindungen in dieser Klasse von Salzen, das essigsaure oder kohlensaure Kupferoxyd, nicht die mindeste Veränderung durch ähnliche Mittel erleiden. Aus einem metallischen Sulphate reine Säure bloß durch die Kraft des Wassers zu ziehen ist eine Sache ohne Beispiel; selbst bei dem rothen schwefelsauren Eisen, zwischen dessen Bestandtheilen doch eine weit geringere Anziehung Statt

findet, als zwischen denen irgend einer andern schwefelsauren Verbindung.

Eine schwefelsaure Verbindung, die zur salpetersauren, salzsauren, essigsauren, kohlensauren wird, ohne daß man irgend eine Kraft wahrnimt, die eine so mächtige Säure, als die Schwefelsäure, bestimmt, das Oxyd andern so viel schwächern abzutreten, und ohne daß man aufweisen kann, wozu diese Säure nach ihrer Abscheidung verwandt wird, besitzt alle Charaktere eines reinen und einfachen Oxydes: dies muß man einsehen.

Das Hydrat ist eine Verbindung von Oxyd und Wasser, die man ohne Zwischenkunft von Säuren bilden kann. Man darf aber die Zuläßlichkeit dieses neuen Geschlechts von Verbindungen jetzt nicht mehr bloß mit Rücksicht auf das Kupferhydrat prüfen, sondern nach den Hydraten des Kali, Natron, Baryts, Kobalts, Nickels u. s. w., worin wir die Charaktere dieses neuen Geschlechts sehr viel besser ausgedruckt finden, weil sie auf Verbindungen ruhen, deren Bestandtheile überhaupt weit energischere und stärker widerstehende Verwandtschaften besitzen, als die des Kupferhydrats.

2. Ueber die schwefelsauren Kupferverbindungen und das Kupferhydrat. 4)

Das zu 15 auf 100 oxydirte Kupfer kann mit Schwefelsäure und Wasser vier Verbindungen geben. Es wird nicht unnütz seyn, ihre vorzüglichsten Eigenschaften in Erinnerung zu bringen.

4) Journal de Physique, T. LIX. P. 343 — 349.

1.

Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine weiße undurchsichtige Verbindung, welche sich mit Erhitzung im Wasser auflöst. Glühet man dieselbe in einer lutirten gläsernen Retorte, so giebt sie einen, gleich dem des Wassers unsichtbaren, Dunst, der aber zu weißem Nebel wird, sobald er sich mit der Luft und Feuchtigkeit verbinden kann, wodurch er zu Vitriolöl wird. Was nach der Destillation zurückbleibt, ist reines schwarzes Oxyd, dem stundenlange Rothglühehitze nicht den mindesten Sauerstoff entzieht. Salpetersäure löst es ohne Aufbrausen auf.

2.

Bei der Auflösung in Wasser nimt das weiße schwefelsaure Kupfer sogleich eine schön blaue Farbe an, und schließt durch Verdunsten zu rhomboidalen Krystallen an, die unter dem Nahmen des blauen Vitriols allgemein bekannt sind. Diese Krystalle behalten 0,36 Wasser zurück, welches mit den andern Bestandtheilen des schwefelsauren Kupfers erstarrt. Kann man, wenn man das weiße schwefelsaure Kupfer mit dem blauen vergleicht, daran zweifeln, daß letzteres seine blaue Farbe und Krystallisirbarkeit dem Wasser und keinem andern Bestandtheile verdanke? und da auch das bloße Oxyd einen Antheil Wasser mit sich zu verdichten fähig ist und bloß durch diese Verbindung seine blaue Farbe erhält, so kann man mit Chenevix sagen: der blaue Vitriol sey eine Auflösung des Hydrats in Schwefelsäure, und werde, wenn man ihm jenes Wasser entzieht, wieder weiß. Mit dem schwarzen Oxyde giebt demnach die Schwefelsäure bloß eine weiße Verbindung,

die erst, wenn Wasser daran Theil nimt, blau wird. Läßt man die Feuchtigkeit des Athems auf gepülvertes weißes Sulphat gehen, so hat man das Vergnügen, es unmerklich in blaues übergehen zu sehen. Das schwefelsaure Nickel ist auch in diesem Falle: von Wasser entblößt ist es hellgelb; in dem Maße aber, als es dasselbe wiedererhält, empfängt es seine schöne grüne Farbe wieder zurück.

Man kann sich keine Vorstellung von der Krystallisation machen, die das weiße Sulphat annehmen würde, wenn es möglich wäre, ohne Mitwirkung des Wassers eine zu erhalten.

3.

Sättigt man eine Auflösung des gewöhnlichen blauen Vitriols mit Kali, in dem Maße, daß der letzte Antheil davon nicht gefället werde, so enthält man einen grünen, schweren Niederschlag, den man auswäscht und trocknet. Man kann ihn mit Wasser sieden, so lange man will, ohne befürchten zu dürfen, daß er sich auflöse oder seine Farbe verändere.

Man kann das Sulphat zum Minimum auch auf andere Weise erhalten, indem man frisches Hydrat oder Carbonat in einer Auflösung des blauen schwefelsauren Kupfers umrührt. Nachdem die Umänderung beendigt ist, so findet man die Flüssigkeit bloß aus Wasser, mit einer Spur von Sulphat, bestehend. Man kann dieses Resultat schon im Voraus nach der Theorie erwarten: indem das Sulphat zum Maximum dem Oxyde den Antheil Säure abtritt, der den Unterschied zwischen dem zum Maximum und Minimum ausmacht, muß es selbst zur Beschaf-

fenheit des letztern herabsteigen. Aehnliche Resultate erhält man mit dem salpetersauren, salzsauren und essigsauren Kupfer.

In der Hitze des siedenden Wassers ist das Sulphat zum Minimum, wie ich erwähnt habe, unveränderlich. Setzt man es aber einer stärkern Hitze aus, z. B. in einer Retorte, so gehet es aus dem Grünen ins Braune über. In dem Maße, als das Wasser davon scheidet, verändert es seine Natur: die Säure zieht sich auf einem Antheile von Oxyd zusammen, der zur Bildung des weißen Sulphats hinreicht und verläßt das übrige, daher entsteht die braune Farbe, von dem außer Verbindung befindlichen Oxyde. Schüttet man das calcinirte Sulphat in Wasser, so entsteht wegen Auflösung des weißen Sulphats Wärme und die Flüssigkeit enthält nun gewöhnliches blaues Sulphat. Läßt man aber die blaue Auflösung mit dem braunen Oxyde zusammen, so geht das letztere in die grüne Farbe oder in seinen ersten Zustand zurück, indem ihm das blaue Sulphat nach und nach von seiner Säure abtritt. Verliert hingegen das gewöhnliche blaue Sulphat sein Wasser, so verwandelt es sich gänzlich in weißes, weil hier Säure genug für sämmtliches Oxyd vorhanden ist.

4. [5])

Das Hydrat ist, wie ich früher gezeigt habe, eine Verbindung von Oxyd und Wasser in standhaften Verhältnissen. Ich glaubte sonst, daß es sich erst in dem Augen-

5) In diesem Abschnitt ist S. 112 T. LXI. des Journal de Physique verglichen. G.

blicke bilde, da das Oxyd sein Auflösungsmittel verläßt; indem ich aber jetzt bedenke, daß das blaue Sulphat seine Farbe nicht von der Säure habe, so glaube ich, mit Chenevix, daß in demselben diese Verbindung bereits vorhanden sey und in der Kälte von den Säuren durch die Alkalien bloß abgeschieden und in der ihm eigenthümlichen Farbe gefället werde. Werden die Alkalien siedend angewandt, so geht es, indem es außer der Säure auch zugleich das Wasser verliert, in schwarzes Oxyd über. Wird das Hydrat von einer Säure aufgelöst, so bleibt das Wasser in der Verbindung, und letztere kann, nach ihrer Natur, gewässert oder wasserleer seyn. In erstern Falle nimt das Wasser an der Verdichtung der übrigen Bestandtheile Theil und behauptet darin ein stets gleiches Verhältniß.

Das Hydrat besitzt sehr ausgezeichnete Charactere, wenn es vollkommen rein ist: seine Auflösungen fällen weder eine Baryt= noch Silberauflösung; es ist nie pulverig, sondern in zerbrechlichen Stücken, wie das Berlinerblau, und seine wahre Farbe ist die eines dunkeln Türkisses. Alle Säuren führen es ~~in den~~ salzigen Zustand zurück: Kohlensäure z. B. verändert seine Farbe und sein Volum, und umwandelt es in ein schön grünes, in stärkeren Säuren mit Brausen auflösliches, Pulver, auf welches siedendes Wasser keine Wirkung hat, kohlensaures Kupfer.

Die feuerbeständigen oder flüchtigen Alkalien lösen nur das Hydrat auf und verbinden sich nicht anders mit dem Kupferoxyde, als in sofern es, durch sie aufgefordert, in solches übergeht.

Dieses Hydrat ist keine der festesten Verbindungen, wegen der geringen Verwandtschaft des Kupferoxydes. Da indessen seitdem andere Hydrate, von weniger empfindlicher Constitution, meine Vorstellungen über dieses Geschlecht von Verbindungen zu bestärken, und den über das erstere erhobenen Zweifeln zu begegnen, gedient haben, so will ich nicht mit der Behauptung anstehen, daß es nicht bloß metallische, sondern auch salzige und erdige gebe. Wenn die Oxyde fähig sind, mit Wasser Verbindungen einzugehen, so werden Substanzen, die bei weiten stärkere Anziehung äußern, es ohne Zweifel auch.

Daß der Kalk mit dem Wasser eine Verbindung eingehe, ist jetzt nicht zu leugnen. Beide sättigen und verdichten sich wechselseitig, wie dieses die große bei der Verbindung entstehende Hitze uns zu erkennen giebt; und ohne die weiße Farbe der neuen Verbindung, welche uns hindert, daran, wie an den gefärbten Oxyden, die neuen Charaktere zu erkennen, die das Wasser ihm aufdruckt, würde ich schon längst den gelöschten Kalk in die Reihe der Hydrate gestellt haben.

Der Baryt erhitzt sich mit Wasser; er verdichtet eine bestimmte Menge davon und krystallisirt damit. Die Krystalle dieser neuen Verbindung lösen sich im Wasser weiterhin nur unter Erkältung auf. Um ihm die Krystallisationsfähigkeit zu nehmen, und ihm die Eigenschaft, sich aufs Neue zu erhitzen, zurückzugeben, muß man ihm das Wasser entziehn, jene Verbindung zerstören. Ich halte demnach den krystallisirten Baryt für ein Hydrat.

Eben das lasse ich vom Kali und Natron gelten, die sich unter allen Umständen eben so betragen wie der Baryt: sie

sie erhitzen sich mit Wasser, verbinden sich damit bis zur Sättigung; aber nach Verdichtung dieses Antheils Wasser welches den, seinen Zustand bestimmenden, Wärmestoff in die neue Verbindung nicht überführen kann, verändern sie ihren Zustand und zeigen abgeänderte Eigenschaften. Sie krystallisiren, lösen sich nicht anders, als mit Erkältung im Wasser auf. Der Baryt, der Kalk, das Kali, das Natron also sind, wenn sie sich mit bestimmten Mengen Wassers verbunden haben und krystallisirbar geworden, lauter Hydrate. Dieser Verbindungszustand vertilgt nun allerdings weder den Geschmack noch ihre Verbindungsfähigkeit mit Säuren in den gedachten Alkalien, und das daher, weil das Wasser, außer dem daß es auf der Scale der anziehbaren Körper fast den niedrigsten Grad einnimt, in die meisten dieser neuen Verbindungen mti eintreten kann. So können die kohlensauren, schwefelsauren, salzsauren Alkalien und Erden, der natürliche schwefelsaure Kalk und viele andere Salze mit und ohne Wasser existiren, wie wir dieses bereits bei den metallischen schwefelsauren Verbindungen erfahren haben.

Man hat angemerkt, daß die Benennung Hydrat einer Verbindung nicht zukommen könne, deren einer Faktor nicht sauer ist. Hierauf antworte ich: daß, wenn das Wasser oder der oxygenirte Wasserstoff keinen sauren Geschmack hat, die Acidität kein Attribut ist, was man durchaus von allen oxygenirten Brennlichen fordern darf, besonders wenn man mit jenem Attribut versehene Gemische findet, die keinen Sauerstoff zum Bestandtheil haben. Hat nicht Berthollet uns gezeigt, daß der Schwefel-

wasserstoff eine wahre Säure ist? Was hat denn, z. B. die ganz reine (und um dies zu seyn, muß man sie geschmolzen haben) Boraxsäure für einen Geschmack? Ihre Acidität ist durch die Zunge nicht wahrzunehmen und doch sind ihre Verbindungen gewiß boraxsaure (borates). Das Tungsteinoxyd ist sicher nicht sauer und doch nennen wir seine Verbindungen ohne Anstand tungsteinsaure (tunstates), da sie sehr bestimmte und sehr krystallisirbare Gemische sind. Und dann die silbersauren, (argentates) die kupfersauren (cuivrates) Verbindungen? sind sie von gesetzmäßigerer Abkunft?

Ich bemerkte, daß das Wasser durch seine Verbindung mit den Alkalien ihren Geschmack nicht vermindere. Das Kupferhydrat befindet sich in demselben Falle: es besitzt einen starken Geschmack, während das schwefelsaure, salpetersaure, essigsaure Kupfer zum Minimum und das kohlensaure gar keinen haben. Man kann selbst noch hinzufügen, es beweise nichts so sehr, daß das Hydrat keine seiner Eigenschaften von den Säuren erhalte, als sein Geschmack, der es von den eben damit verglichenen Salzen unterscheidet. Der ausnehmend unangenehme Eindruck, den es im Munde zurückläßt, ist sehr schwer fortzubringen, selbst wenn man sich mit Zitronensaft gurgelt, und unterläßt man, letzteres sorgfältig zu thun, so steigt die giftige Wirkung bald durch den Schlund zu den Eingeweiden herab, wie mir dieses widerfahren ist. Das Silberoxyd läßt auch einen abscheulichen metallischen Geschmack im Munde zurück, während das Muriat, worin die Aetzbarkeit durch die Sättigung abgestumpft ist, gar keine Empfindung auf der Zunge bewirkt. Endlich sind einige Chemiker wegen

der Leichtigkeit, womit das Hydrat seinen Zustand ändert und vermittelst gelinder Wärme und der Wirkung des Lichts seine Farbe verliert, bedenklich gewesen, dasselbe anzunehmen: ich hoffe aber, daß die Hydrate des Nickels, des Kobalts, deren Oxyde eine weit stärkere Verwandtschaft ausüben als das Kupferoxyd, indem sie dem Lichte, dem siedenden Wasser, der Wirkung der Alkalien widersteht, die gegen die Möglichkeit dieses Geschlechts von Verbindungen erhobenen Zweifel vollends zerstreuen werden.

3. Ueber das grüne und weiße salzsaure Kupfer. [6])

Die Chemiker haben bis jetzt nur wenige Aufmerksamkeit auf das weiße salzsaure Kupfer und sein Oxyd gewandt, ohne Zweifel, weil die Mittel sich beide zu verschaffen, noch nicht so leicht gemacht waren, wie für andere Prozesse, die in dem heutigen Unterrichte vorkommen. [7]) Ich will daher hier über beide einige Details mittheilen.

Das zu 25 auf 100 oxydirte (= 0,20 Sauerstoff) Kupfer, welches entweder unmittelbar dargestellt, oder aus dem schwefelsauren, salpetersauren ꝛc. Kupfer geschieden worden, bildet mit der Salzsäure ein schön grasgrünes Salz, von sich gleich bleibender Beschaffenheit. Verdünnt man die Auflösung desselben mit vielem Wasser, so gehet ihre Farbe in die bläulichgrüne über: die einzige Verände-

6) Journal de Physique. T. LIX. P. 350 — 354.

7) Bucholz hat kürzlich einige Versuche über dasselbe mitgetheilt im Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker für 1803. Weimar S. 141 fg. G.

rung deren sie fähig ist. Durch Abdunsten wird zwar ihre Farbe allerdings dunkler; aber sie geht weder in das Braune noch in das fast Schwarze über, wofern sie nicht einen Antheil weißes Muriat enthält.

Wenn man, vermittelst einer Destillation, das Muriat zum Krystallisationspunkte gebracht hat, so gerinnt es plötzlich zu einer schön grünen fädigen Masse. Nachdem es in diesen Zustand gelangt ist, kann es sein Krystallisationswasser verlieren, ohne im mindesten zersetzt zu werden: eine gelinde Destillation entzieht ihm dasselbe und damit zugleich seine Farbe; letztere geht in die des Zimmts oder des Tabacks von Sevilla über. Sobald es aber die Feuchtigkeit wieder annimt, schon wenn man es behaucht, sieht man seine vorige Farbe sogleich wieder erscheinen. Ein neuer Beweis, daß das Wasser in den metallischen Salzen nicht, wie man bisher glaubte, ein bloßes Excipiens ihrer Bestandtheile sey, ein Element, welches höchstens zum Volum und zu der Form ihrer Krystalle beitragen könne, sondern daß man ihm eine viel ausgedehntere Rolle zugestehen müsse.

Treibt man die Hitze höher, als zur Entziehung des Krystallisationswassers erforderlich ist, so entweichen bald dicke Dämpfe von oxydirter Salzsäure, die es am besten ist, in einer mit Pottaschlauge versehenen Vorlage aufzufangen, weil sie sonst, wenn auch die Vorrichtung unter einem Rauchfange stände, zu sehr belästigen würden. In dem Maße als diese Säure entweicht, geht das Muriat in Fluß; so bald als dieser ruhig ist und keine Säure sich weiter entwickelt, läßt man die Retorte erkalten.

Die darin auf dem Boden befindliche Masse ist schmutzig weiß; unter einem gewissen Winkel zeigt sie einen silberglänzenden Widerschein, der auf Krystallisation deutet. Sie wird durch ein Rückbleibsel von zimmtfarbenem Muriat verunreinigt, welches der Zersetzung entging, das man aber, wie man gleich sehen wird, leicht absondern kann.

Man füllt die Retorte mit Wasser und läßt sie so einige Tage stehen: während der Zeit erweichet das Muriat sich, ohne aufgelöst zu werden, es reinigt sich aber von grünem Muriat. Man gießt dann das Wasser sanft ab, um nichts von dem weißen Muriat mitlaufen zu lassen, und gießt statt dessen zwei bis drei Querfinger hoch kohlensaures Kali darüber, verstopft die Retorte und schüttelt einige Tage durch von Zeit zu Zeit um, bis man zuletzt findet, daß die Masse zertheilt und in ein, an Farbe dem Spießglanzschwefel sehr ähnliches, Pulver verwandelt ist. Man wäscht dieses einige Mahl mit gekochtem Wasser aus und trocknet es endlich in der Retorte selbst.

Bei Anwendung des kohlensauren Kali anstatt des ätzenden hat man den Vortheil, das von dem etwa nicht desoxydirten Muriat herrührende schwarze Oxyd aufzulösen, wie denn auch die Flüssigkeit schön blau abläuft; vom gelben Oxyde hingegen wird nichts aufgelöst. Ließe man letzteres an freier Luft trocknen, so würde sich bald schwarzes Oxyd bilden, welches dann die Farbe und Reinheit desselben beeinträchtigte.

In meiner Abhandlung über das Zinn habe ich die Oxydation des Kupfers in dem weißen Muriat zu 17 auf

100 bestimmt; [8]) die seitdem angestellten Versuche aber, die auf einem geradern Wege zum Ziel führten, gaben nur 16 bis 17. Hundert Theile gelbes Oxyd in Salpetersäure aufgelöst, (was unter Wärme, lebhaftem Aufbrausen rc. geschieht) dann eingetrocknet und bis zum Rothglühen erhitzt (denn hier hat man keine Desoxydation zu fürchten), ließen, in zwei Versuchen, 108 schwarzes Oxyd zurück.

Stellen wir hiernach die Berechnung an, so finden wir, daß das gelbe Oxyd aus 0,86 Kupfer und 0,14 Sauerstoff bestehe, während das schwarze, das wir damit zu vergleichen haben, 0,80 Metall und 0,20 Sauerstoff enthält; oder: daß wenn das Kupfer 25 Sauerstoff auf 100 verdichtet, um zu seinem Maximum zu gelangen, es für das Minimum nur 16,3 davon aufnehme. Wir finden also hier, wie in allen übrigen Verbindungen des Sauerstoffs, neue Gründe, jenes Naturgesetz anzuerkennen, welches unsere Brennlichen und unsere Metalle Verhältnissen unterwirft, denen wir sie nicht entziehen können, wie abweichend auch die Umstände seyn mögen, unter welchen die Verbindung vor sich geht. Wirklich sehen wir, daß auf der einen Seite das salzsaure Zinnoxydul und auf der andern die bloße Anwendung des Feuers, ungeachtet ihrer abweichenden Wirkungsweise, die Basis des salzsauren Kupfers auf denselben gleichbleibenden Oxydationsgrad bringen, nämlich, wie vorgedacht, zu 16 Sauerstoff auf 100.

Läßt man das grüne Muriat über Kupferspänen abdampfen, so geht seine Farbe ins Braune über. Es bildet

8) Journ. de Phys. An. VIII. Scherer's Journ. Bd. 5. S. 48 fg.

sich ein Theil weißes Muriat durch die Theilung des Sauerstoffs, und die Flüssigkeit wird jetzt durch Wasser gefället. Ich habe mich bemüht, auf diese Weise alles grüne Muriat in weißes umzuändern: aber die letzten Antheile des erstern widerstehen ihrer Zustandsänderung zu stark und ich habe diese Umwandlung nicht vollständig bewirken können. Ich will hier einige neubemerkte Eigenschaften des weißen Muriats mittheilen, um den niedrigern Oxydationsgrad zu bestättigen.

Man gieße auf in einem Krystallglase befindliches gelbes Oxyd Salzsäure von 8 — 10 Grad und schüttele das Gemenge einen Augenblick. Das Oxyd verwandelt sich sogleich in ein weißes Pulver, weißes Muriat, wovon ein Theil aufgelöst bleibt. Die Flüssigkeit kann grünlich seyn, wenn das Trocknen des gelben Oxydes in der Retorte zu weit gediehen war: denn alsdann kann ein Theil des Kupfers seinen Sauerstoff an den andern abgetreten und es dadurch auf 25 gebracht haben. Diese Zurücklegung des Sauerstoffs aus einem Theile in den andern wird merklicher, wenn man die Hitze absichtlich auf einen bestimmten Punkt getrieben hat. Dann wird das gelbe Oxyd braun und ist zuletzt nur ein Gemenge von schwarzem Oxyde und Kupferstaub. Wir besitzen noch ein Beispiel von dieser Versetzung des Sauerstoffs in dem mindestoxydirten Quecksilberoxyde, welches man nur schwach zu erhitzen braucht, um es zu rothem Oxyd und laufendem Quecksilber werden zu sehen. 9)

9) Vergl. Lichtenberg's Versuche im N. Berlinischen Jahrbuch der Pharmacie Bd. 2. S. 238 — 240.
G.

Um zu den folgenden Versuchen ganz reines weißes Muriat anzuwenden, kann man die erste Flüssigkeit von demselben abgießen, und sie durch frische Salzsäure ersetzen, welche aufs neue davon auflöst.

Diese Auflösung zieht den Sauerstoff aus der Atmosphäre mit sehr großer Kraft an. Man bemerkt dieses zuerst an dem Druck des Stöpsels, und nachher an der Feuillemortefarbe, die sie schnell annimt, wenn man das Glas oft öffnet.

Einige Tropfen dieser weißen Auflösung, in eine verdünnte Goldauflösung getröpfelt, fällen das Gold aus letzterer auf der Stelle: das grüne Muriat bewirkt keine Veränderung.

Krystallisirtes blausaures Kali bewirkt darin einen weißen flockigen Niederschlag, der durch Zutritt der Luft oder einige Tropfen oxydirte Salzsäure ins Purpurfarbene übergeht, die gewöhnliche Schattirung des blausauren Kupfers, dessen Basis Oxyd von 0,20 ist.

Auf frisch gefälltes zertheiltes Berlinerblau gegossen, entfärbt sie es auf der Stelle.

In Alkohol aufgelöstes rothes schwefelsaures Eisen wird dadurch in den Zustand des grünen zurück versetzt.

Molybdänsäure geht dadurch in Blau über, wie durch salzsaures Zinn.

Höchstoxydirtes salpetersaures Quecksilber wird in mildes salzsaures umgewandelt.

Coschenillbrühe erleidet dadurch keine Veränderung, als etwa die, welche Salzsäure bewirkt, wogegen das grüne Muriat daraus einen reichlichen violeten Lack fället.

Ich übergehe negative oder wenig auszeichnende Resultate, die das weiße Muriat mit andern Metallen giebt, um noch Einiges über die Eigenschaften des unauflöslichen grünen salzsauren Kupfers, oder des Muriats zum Minimum hinzuzufügen.

Ueber das Kupfermuriat mit dem Minimum von Säure.

Sowohl das natürliche als das künstliche ist im Wasser vollkommen unauflöslich, und Schwefelwasserstoff wirkt nicht auf die Flüssigkeit. Auf glühenden Kohlen dunstet es keine Säure aus, sondern einen unangenehm riechenden metallischen Dunst, dessen Einathmung schädlich seyn würde.

Dieser Dunst verdichtet sich an den Wänden eines Glases; löst man ihnn achher auf, so zeigt Schwefelwasserstoff, daß er in salzsaurem Kupfer bestehe.

Erhitzt man künstliches Muriat in einer Retorte nur bis zu dem Punkt, daß es bloß sein Wasser verliert, so geht es in Braun über. Die Säure zieht sich dann auf einer geringern Menge von Oxyd zusammen; schüttet man das Ganze in Wasser, so dehnt sich die Säure wiederum auf das schwarze Oxyd aus und das unauflösliche grüne Muriat wird nach und nach wiederhergestellt.

Wurde die Destillation weiter getrieben, so ist der Erfolg anders: es findet partielle Desoxydation Statt und Bildung von weißem Muriat, welches von dem überschüssigen schwarzen Oxyde umhüllt wird. Uebergießt man das Pulver mit verdünnter Schwefelsäure, so löset sich alles schwarze Oxyd auf und läßt das weiße Muriat entblößt.

Während dieser Auflösung entwickelt sich nur sehr wenig oxydirte Salzsäure, sondern reines Sauerstoffgas, welches der Theorie gemäß ist. Denn da das schwarze Oxyd keinen Sauerstoff mehr aufnehmen kann und die Salzsäure von dem im Ueberschuß vorhandenen Oxyde zurückgehalten wird, so muß er frei entweichen, was das Entgegengesetzte von dem oben bei der Destillation des mit Säure gesättigten Muriats Erzählten ist.

Aus allem Angeführten folgt, daß das weiße Muriat von dem grünen durch eine geringere Menge Sauerstoff und Salzsäure abweicht.

Ich habe mich oft der Ausdrücke braunes und schwarzes Oxyde bedient: zwischen beiden setze ich keinen Unterschied, weil das braune Oxyd in seiner Farbe dunkler werden kann, ohne seinen Zustand zu verändern. Es geht in Schwarz über, wenn es durch Wärme verdichtet wird.

4. Ueber den Grünspan. [10])

Kupfer, Sauerstoff, Essigsäure und Wasser sind die Bestandtheile jenes Produkts unserer Künste, welches wir Grünspan nennen. Aber welche Verbindungen bilden diese Bestandtheile unter sich? Oder vielmehr was ist der Grünspan? Eine Frage, die oft untersucht worden, aber immer, wie es mir scheint, noch nicht hinreichend. Versuchen wir den Bemühungen unserer Vorgänger noch etwas hinzuzufügen.

Behandelt man 100 Theile Grünspan mit Kali, so

10) Journal de Physique T. LXI. P. 110 — 117.

erhält man davon (von demjenigen, was ich unter Händen habe) 0,46 schwarzes Oxyd; das übrige besteht in Säure und Wasser, die sich mit dem Kali verbanden. Wenn nun wirklich Wasser, Essigsäure und Oxyd die Bestandtheile des Grünspans sind, so ist leicht einzusehen, daß dieselben unter sich nur einige von den bekannten drei Verbindungen bilden können, nämlich das essigsaure Kupfer mit dem Maximum und mit dem Minimum von Säure und das Hydrat.

Stellen wir die vorzüglichsten Eigenschaften dieser Verbindungen summarisch zusammen und sehen wir dann, ob wir dadurch auf diejenigen geleitet werden, die den Grünspan bilden.

Essigsaures Kupfer mit dem größten Säureantheil.

Dieses ist ein auflösliches, krystallisirbares Salz, welches zu zersetzen die Kohlensäure nicht im Stande ist: es kann grün oder weiß seyn, d. h., Hydrat oder Oxyd zur Basis haben, also gewässertes (hydracetate) oder wasserleeres (acetate anhydre) Kupferacetat.

Letzteres ist ein zufälliges Produkt: es scheint mir, daß es sich während der Destillation der Grünspankrystalle, zur Bereitung des Radikalessigs, bilde. Wenn diese angefangen haben, die Wärme zu empfinden, und sich ihres Wassergehalts zu entledigen, setzen sich Blumen von weißem essigsauren Kupfer im Gewölbe und im Halse der Retorte an. Jeder wird sie in diesem Prozeß zu bemerken Gelegenheit gehabt haben, so wie die Schnelligkeit, mit welcher sie sich auflösen und in Grün übergehen, sobald als

wässerige Dämpfe darauf fallen. Bestimmtere Beweise, als den angeführten, habe ich indessen über die Existenz dieses Salzes nicht, und ich wünschte sehr, daß sich Jemand damit beschäftigen mögte, um unsere Vorstellungen über die Natur dieses Acetats ganz ins Reine zu bringen.

Essigsaures Kupfer mit dem kleinsten Säurentheil.

Dieses ist ein bläulichgrünes ganz unauflösliches Salz worauf auch siedendes Wasser nicht die mindeste Wirkung hat. Kohlensäure, die man auf schickliche Weise darauf wirken läßt, zersetzt es nicht, und entzieht ihm nichts von seiner Base; woraus sich ergiebt, daß die Essigsäure, obwol sie hier in weit kleinerem Verhältnisse vorhanden ist, als in der vorigen Verbindung, doch mit allen Theilchen des Oxydes vereinigt ist, ihren Verbindungszustand sichert und keines entblößt läßt. Die Essigsäure verhält sich hier demnach eben so, wie die Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure.

Man erhält diese Verbindung, indem man schwärzes Oxyd oder Hydrat in eine Auflösung der vorgedachten schüttet: es geht hier dieselbe Veränderung vor, als schon öfter bei andern Kupfersalzen erwähnt worden.

Man erhält diese Verbindung, indem man schwarzes Oxyd oder Hydrat in eine Auflösung der vorgedachten schüttet: es geht hier dieselbe Veränderung vor, wie schon öfter bei andern Kupfersalzen erwähnt worden.

Schwefelsäure treibt aus diesem zweiten Acetat, wie aus dem ersten, die Säure aus. Durch Destillation wird

es zersetzt: es geht viel Wasser über; ein wenig Essig entgeht der Zersetzung, der übrige wird zerstört und seine Radikale tragen zur Desoxydation des Kupfers bei, welches man in der Retorte findet. Aus Mangel an Essig ist die Desoxydation indessen doch nur partiell, wogegen sie bei der Destillation des auflöslichen essigsauren Kupfers und des Grünspans, vollständig ist. Durch Behandlung der Rückstände mit wässeriger Schwefelsäure kann man dieselben zerlegen, indem sie den oxydirten Antheil auflöst, und den regulinischen entblößt zurück läßt.

In Hinsicht des Hydrats finden wir oben S. 568 fg. seine Beschaffenheit und Eigenschaften entwickelt, kehren wir jetzt zum Grünspan zurück.

Wenn wir denselben in vielem Wasser zertheilen, so sehen wir ihn in zwei verschiedene Substanzen sich scheiden: eine auflösliche, grüne; eine andere unauflösliche blaue. Letztere hat nicht die pulverige Beschaffenheit und die gewöhnliche Schwere der schwefelsauren, salpeter-, salz-, essigsauren Verbindungen mit dem kleinsten Säureantheil. Sie ist krystallinisch, schuppig; sie verdickt die Auflösung des essigsauren Kupfers und scheint ihr stärker zu adhäriren als reinem Wasser; auch ist das Filtriren jenes Gemenges schwierig, ist es aber einmahl vollendet, so giebt die Flüssigkeit bloß das vorige Acetat.

Folgende sind nun die drei auffallenden Eigenschaften, wodurch sich jener blaue Satz aus dem Grünspan von dem essigsauren Kupfer mit dem kleinsten Säuregehalt unterscheidet:

1. Unter Wasser aufbehalten zersetzt sich derselbe nach und nach, und wird zu schwarzem Oxyde.

2. Wirft man ihn in siedendes Wasser, so findet dieser Erfolg augenblicklich Statt.

3. Zerrührt man Grünspan in Wasser, und läßt, unter öfterm Umrühren, einen Strom von Kohlensäure hindurch treten, so wird der Grünspan zerlegt. Die Flüssigkeit hellet sich auf, der Satz verliert seine Farbe, nimt an Volum von 5 — 6 Zoll bis zu einigen Linien ab, und man hat nun ein Gemenge von kohlensaurem und essigsaurem Kupfer, die man durch Filtriren sehr leicht von einander trennt.

Ist nun aus diesen Resultaten nicht zu schließen, daß der blaue Satz, der sich aus dem Grünspan in dem Verhältniß von 40, 45, 50, nach Beschaffenheit, abscheidet, kein Acetat zum Minimum seyn könne, wie ich Anfangs dachte? denn wirklich liegt es nicht in der Beschaffenheit des letztern, durch siedendes Wasser und durch Kohlensäure zersetzt zu werden, und dann sehen wir, daß dieser Satz ganz die Eigenschaften des durch salzige oder erdige Alkalien aus den Kupferauflösungen gefälleten Niederschlages, des von mir benannten Hydrats, besitzt.

Jetzt sehen wir ein, woher siedendes Wasser den Grünspan in schwarzes Oxyde und krystallisirbares essigsaures Kupfer zurückführt; wir sehen, warum es bei der Bereitung des Grünspans gleichgültig ist, die Platten mit Wasser oder mit Essig zu befeuchten; wir sehen endlich, worin der dem Grünspan vorgeworfene Fehler liegt, daß er, in der Mahlerei angewandt, grün wird, was wahrscheinlich daher rührt, daß das Hydrat sich Kohlensäure aus der Atmosphäre aneignet, wie dies auch andern metallischen, erdigen und alkalischen Hydraten widerfährt.

Es ist hier vielleicht der Ort, die Aufmerksamkeit des Tableau-Mahlers auf das kohlensaure Kupfer zu lenken, dessen Schattirung sich nicht so zu verschlechtern fähig seyn kann, wie die des Grünspans. Dieses Carbonat ist schön grün, es enthält nichts salziges, wie der krystallisirte Grünspan; und man könnte es in billigem Preise darstellen. Um es in seiner ganzen Schönheit und im möglichst kleinsten Volum zu erhalten, muß man die Kupferauflösungen in die siedende alkalische Auflösung gießen, den Niederschlag auswaschen und trocknen. Das Gelingen dieser Farbe ist keinem Wechsel unterworfen, wie dies bei dem Bergblau der Fall ist.

Hundert Theile Grünspan gaben durch die Zerlegung mit bloßem Wasser 0,43 krystallisirtes Acetat und 0,27 schwarzes Oxyd = 0,70. Da die Zersetzung in verschlossenen Gefäßen geschah, so konnte weder Säure noch Gas verloren gehen; der Grünspan besteht demnach aus 0,43 essigsaurem Kupfer, 0,27 schwarzem Oxyd und 0,30 Wasser.

Durch Destillation von 100 desselben Grünspans erhalten wir eine beträchtliche Menge Flüssigkeit, die auf 0,46 steigt; der Rückstand beträgt 0,40. Das während der Destillation sich entwickelnde Gas beträgt dem Volum nach auch sehr viel, denn von 100 Gran erhält man an 150 bis 155 Zoll, wovon ungefähr 135 in kohlensaurem Gas bestehen und das übrige, oder ungefähr 20, ist ein brennbares Gas, welches mir, der Farbe der Flamme nach, ein Gemenge von Kohlenwasserstoffgas und Kohlenoxydgas zu seyn schien.

Die 0,40 Rückstand sind ein Gemenge von Metall und Kohle. Durch Uebergießen mit schwacher Salpeter-

säure sondert man von letzterer ungefähr 0,03 ab, wodurch für ersteres 0,37 bleiben. Dieses Resultat entspricht, bis auf einen Bruch, den 0,46 Oxyd, die man durch Zersetzung mit Kali aus dem Grünspan erhält. Ziehen wir von den 0,46 wässerigen Products 0,30 Wasser ab, welches nicht zur Essigsäure gehört, so bleiben für letztere nur 0,16 übrig. Der Grünspan enthält indessen diese Säure in viel größerem Verhältniß, aber die Hitze zerstört einen großen Theil davon, und die Trümmer derselben dienten eben zur Desoxydation des Kupfers.

Der Grünspan enthält solchergestalt eine weit größere Menge Wasser, als das essigsaure Kupfer und das Hydrat, woraus er besteht, einzeln aufnehmen können: denn wenn 0,72 Oxyd, um zu Hydrat zu werden, davon nur 0,28 bedürfen, so müßten die 23 desselben, die in 100 Grünspan befindlich sind, dessen nur 5 — 6 erfordern. Da nun 0,46 krystallisirtes Acetat und 0,29 bis 0,30 Hydrat nur 0,77 betragen, so muß man offenbar noch 0,23 Wasser zusetzen, um das 100 voll zu machen. [11]) Aus diesem Gesichtspunkt ist also der Grünspan eine Verbindung, welche die Eigenschaft besitzt, eine sehr beträgtliche Menge Wasser zu verdichten. Man denke nicht, daß der zu den erzählten Versuchen angewandte ein frischbereiteter war: er hatte

11) Proust legt hier einen in dem Vorigen nicht auszufindenden, gewiß durch Druckfehler entstellten, Calcul zum Grunde. Vorhin bestand der Grünspan aus 0,43 krystallisirtem Acetat; 0,27 schwarzem Oxyd und 0,30 Wasser. 72 : 28 = 27 : $10\frac{1}{2}$; folglich 100 Grünspan = 0,43 krystallisirten Acetat; $37\frac{1}{2}$ Hydrat; $19\frac{1}{2}$ Wasser. G.

hatte 18 Jahre in meinem Laboratorium gelegen. Aber diese Verbindung ist nicht die einzige, welche mehr Wasser zu verdichten fähig ist, als zu ihrer Wesenheit strenge erforderlich ist. Die Seife ist in demselben Falle. Hundert Theile Oel können von 140 bis 300 Seife geben, ohne aufzuhören, eine Festigkeit anzunehmen, die im Stande ist, diejenigen zu täuschen, welche diese Art des Betrugs nicht kennen. Und in allen Verhältnissen, welche zwischen jenen äußersten Punkten begriffen seyn können, verliert die seifige Verbindung in dem Augenblick ihres Gerinnens einen Antheil Wärme, der das Thermometer von 15° auf 25° steigen macht. Dieses beweiset hinlänglich, daß das Wasser sich zwischen ihren Theilchen verdichtet, wie es dieses zwischen denen der wässerigsten Krystalle thut.

Der Grünspan enthält kein kohlensaures Kupfer, obwol er sich unter fast gleichen Umständen gebildet hat, unter welchen das Bleioxyd eine so große Menge davon absorbirt. Folgender Versuch beweiset es: man gieße irgend eine Säure auf angefeuchteten Grünspan; er löset sich darin auf, ohne das mindeste Zeichen von Aufbrausen. Das Auswaschen des aus dem Grünspan gezogenen Hydrats auf dem Filter ist sehr langwierig: während dieser Zeit zieht es daher, wie alle Gemische der Art, etwas Kohlensäure aus der Atmosphäre an, die es in Stand setzt, Anzeigen darauf zu geben, wenn man es nachher mit einer Säure übergießt; es ist aber auch leicht zu erkennen, daß es nun nicht mehr so ist, wie es im Grünspan war, d. h. daß es anfange, seinen Zustand zu ändern.

Läßt man das Hydrat des Grünspans in der Flüssigkeit, worin man letztern erweicht hat, in einer Auflösung

von Acetat also, so zersetzt es letzteres nach und nach, indem es ihm den Säureantheil entzieht, der es von dem Acetat mit dem Minimum von Säure unterscheidet. Es versetzt dasselbe unmerklich in den Zustand des letztern, die Flüssigkeit verliert dann von ihrer Farbe, nähert sich dem reinen Wasser, und der in Grau übergehende Satz ist nun bloß ein Gemenge von schwarzem Oxyd aus dem Hydrat und Acetat mit dem Minimum von Säure.

Folgerungen.

Bei der Grünspanbereitung giebt das Kupfer, indem es sich oxydirt, zu dieser Verbindung eine Basis, die von derjenigen nicht verschieden ist, die in das künstliche oder natürliche salpetersaure, salzsaure, schwefelsaure, kohlensaure Kupfer eingeht.

Dieses Oxyd nimt, in dem Maße als es sich bildet, den Character des Hydrats an. In diesem Zustande sättigt ein Theil davon den Essig, den es antrifft, während ein anderer, aus Mangel des letztern jenen Zustand beibehält.

Derjenige Grünspan, dem man diese Säure in reichlicher Menge darreicht, verwandelt sich fast ganz in auflösliches Acetat; von dieser Art ist nach Chaptal [12]) der in der Dauphiné bereitete.

In sofern die Umänderung des Kupfers in Grünspan fortwährt, indem man die Kupferplatten bloß mit

12) Man sehe Scherer's Allg. Journ. d. Chemie Bd. 4 S. 352 fg. G.

Wasser befeuchtet, ist zu glauben, daß unter den Ursachen dieser Umänderung, die Verwandtschaft des Oxydes zum Wasser eine der vorzüglichsten ist.

Die Umänderung des Kupfers in Grünspan würde wie es scheint, nicht eintreten, würde sie nicht durch eine Säure eingeleitet; es sind indessen über diesen Umstand noch Versuche anzustellen: denn es wäre vielleicht möglich, sie, statt durch Essig, durch eine Mineralsäure beginnen zu machen, welches zu nützlichen Resultaten führen könnte.

Kupferammonium.

Wie die Salzsäure, so giebt auch das Ammonium mit dem Kupfer, nach den zwei Oxydationsstufen desselben, zwei verschiedene Verbindungen, worauf die bekannten Farbenänderungen, die Ausbleichung des blauen Kupferammonium durch hineingeschüttetes fein zertheiltes, z. B. von der Destillation des Grünspans rückständiges, Kupfer bei Ausschluß der Luft und das Wiederblauwerden bei erneuertem Zutritt derselben, beruhen.

II. Correspondenz; Notizen.

1. Correspondenz.

5.

Stockholm d. 15. April 1806.

— Die Verhandlungen über das Stickstoffoxydul [1]) erinnerten mich an einige Versuche, die ich vor etlichen Jahren mit diesem Gas anstellte, und die ich Ihnen ausführlicher mittheilen werde. Ich fand bei diesen Versuchen, wie auch meine zum Einathmen des Gases eingeladene Freunde, nichts von der berauschenden Eigenschaft, wohl aber einen süßen sehr angenehmen Geschmack, der die Lungen ganz ausfüllte. Beschwerden stellten sich niemals ein, wenn das Gas mit gehöriger Vorsicht und aus reinen Materialien bereitet war.

Von mit gewöhnlichem, salzsäurehaltigen, Scheidewasser bereitetem salpetersauren Ammonium enthält das zuerst übergehende oxydirtsalzsaures Gas; und in meinen Versuchen war dieses einmal so häufig, daß nicht nur das Sperrwasser davon Geruch und Geschmack in einem hohen Grade annahm, sondern auch das Gas gelb gefärbt war; die Farbe, wie ich durch Versuche mich überzeugte, rührte nicht von salpetriger Säure her. Vergebens suchte ich 300 C. Z. auf diese Weise verunreinigtes Gas, durch Schütteln mit Wasser zu reinigen; auch nach mehreren Tagen war es

1) Vergl. dieses Journal Bd. 5. S. 103 — 104 und S 631 fg. G.

wiewohl verbessert, jedoch nicht athembar, und verursachte, neben dem süßen Geschmack, ganz die nämlichen Beschwerden, wie Proust beschreibt. Wie die Salzsäure sich hier mit Sauerstoff übersättigen kann, ist mir noch nicht recht deutlich. Wenn ich das salpetersaure Ammonium durch salpetersaures Silber gehörig reinigte, und das überschüssig zugesetzte Silber durch kohlensaures Ammonium niederschlug, das Salz zur Trockne auf dem Ofen abdunsten lies, und in einer Retorte über Lampenfeuer zersetzte, so erhielt ich immer ein reines Gas, besonders wenn gegen das Ende der Operation die Hitze etwas vermindert wurde. Wenn das Salz einen weißen Rauch gab, gieng immer unzerlegtes Ammonium mit über, und im Retortenhalse destillirte nachher saures salpetersaures Ammonium. Salpetergas fand ich niemals. Von dem Alkohol wurde das mit gehöriger Vorsicht bereitete Gas, bis auf etliche Hunderttheile Stickstoffgas eingesogen. Alle andere Bereitungsarten gaben immer ein mit Salpetergas vermischtes oxydirtes Stickgas, welches jedoch durch anhaltendes Schütteln mit grüner schwefelsauren Eisenauflösung ziemlich rein erhalten wurde; jedoch war es immer stickstoffhaltiger, als das aus salpetersaurem Ammonium bereitete.

Eine Destillation von Markfett hat mir gezeigt, daß Thenard's Fettsäure sich zur sublimirten Benzoesäure verhalte, wie Berthollet's zoonische Säure sich zu der reinen Essigsäure verhält.

Morecchini's Versuche mit dem Schmelz der Zähne habe ich wiederhohlt. Allerdings enthält er flußspathsaure Kalkerde, aber nicht mehr als höchstens 0,03. Auch in den frischen Knochen findet sich diese Säure; wiewol in sehr geringer Menge. Da die Knochensubstanz immer absorbirt und erneuert wird, war es zu vermuthen, daß sie im Harne auch enthalten seye, und ich fand sie wirklich in dem Niederschlag aus dem Harne durch Kalkwasser; es werden aber davon einige Unzen erfordert, um recht deutliche Spuren zu erhalten.

Jac. Berzelius.

6.

Paris d. 15. April.

— Proust hat mir verschiedene Abhandlungen mitgetheilt, die Sie im Journal de Physique finden werden.

Die eine betrift die Oxydation des Goldes: er glaubt, daß es sich in der That oxydiren könne.

Eine andere beschäftigt sich mit der Oxydation des Silbers. Er behauptet darin, daß das Silber, wie so viele andere Metalle, zweier bestimmten Oxydationsstufen fähig ist; denn er beharrt bei der Meinung, daß ein Metall, wenn es sich oxydirt, nie zwischen den beiden Gränzen, dem Maximum und dem Minimum, die ihm eigen sind, stehen bleiben könne.

Proust ist der Meinung, daß der Arragonit reiner kohlensaurer Kalk ist, und daß der rhomboidale Kalkspath mindest oxydirtes kohlensaures Eisen und Manganes enthalte.

J. C. Delametherie.

7.

Paris d. 25. April 1806.

— Herr Berthollet hat kürzlich im Institut eine sehr wichtige Abhandlung über die Verwandtschaften und über die Zusammensetzung der Salze gelesen.

Die Herren Vauquelin und Laugier haben Chrom in den Aerolithen gefunden; es beträgt darin 0,02 bis 0,03 [2]).

Herr Biot hat eine sehr schöne Arbeit über die Refraction der Lichtstrahlen durch einfache und gemischte Gasarten angestellte, die ihn veranlaßte, die atmosphärische Luft und verschiedene Gasarten mit größerer Genauigkeit als bis-

2) Man vgl. Lowitz's frühere Entdeckung desselben in diesem Journal Bd. 4. S. 657. G.

her geschehen war, zu wiegen. Was sehr merkwürdig ist, ist, daß er die Brechung der Lichtstrahlen beim Durchgange durch verschiedene Körper genau proportional fand, derjenigen durch die Bestandtheile dieser Körper: gegen das chemische Axiom, daß die Eigenschaften der Gemische mit denen ihrer Bestandtheile nicht in Verhältniß stehen. Sein Prinzip und seine Beobachtungen leiteten ihn auf den Schluß, daß der Diamant viel Wasserstoff enthalten müsse, und kein reiner Kohlenstoff sey. [1]) Er beschäftigt sich mit der Analyse dieses Edelsteins.

J. F. D'Aubuisson.

8.

Erfurt d. 3. Mai 1806.

— Eine Untersuchung des Sem. Lycopodii gab mir folgende nicht uninteressante Resultate. Er enthält in 1000 Theilen 60 eines fetten, in absoluten Alkohol gleich dem Ricinusöl auflöslichen, Oels; ferner 30 Theile wahren Zucker, 15 Theile eines schleimigen Extracts und als Grundlage des Ganzen eine Substanz die in Wasser, Weingeist, Aether, Terpentinöl und Aetzkalilauge völlig unauflöslich ist, beim Sieden mit letzterer, unter Entwickelung von Ammonium zerlegt und in eine extractartige Substanz umgewandelt wird. Bei einer trocknen Destillation von 2000 Granen dieser Substanz lieferte sie mir 290 Unzenmaße eines Gas, welches aus Kohlenwasserstoffgas und Kohlensäure bestand; ferner 1410 Gran eines Destillats, wovon 1080 Gran in branstigem, Ammonium haltenden, Oel bestanden (welches beim Umschütteln mit Aetzkalilauge das Ammonium fahren ließ, und eine feste, in Wasser vollkommen auflösliche, Seife bildete), die übrigen 330 Gran in einer wässerigen Flüssigkeit, welche essigsaures Ammonium enthielt; als Rückstand blieben 310 Gran Kohle, die eine sehr große Aehnlichkeit im Aeußern mit dem Anthracolith hatte, und sich äußerst schwer einäschern ließ. Mit mäßig star-

1) Dasselbe hat, nach andern Gründen, Winterl aufgestellt. G.

ker Salpetersäure gekocht, lieferte jene Substanz ein eignes fettes Oel, welches sich in Alkohol ebenfalls auflöste. Diesem nach scheint solche eine eigne Verbindung der Grundstoffe zu seyn, die weder mit Eiweißstoff, noch Gluten noch Stärkmehl große Aehnlichkeit hat.

Zu den in Ihrem Journal mitgetheilten Beobachtungen über den Essigäther kann ich auch eine ähnliche hinzufügen, die mich in meinen chemischen Vorlesungen vor mehrern Mitgliedern der hiesigen Regierung 2c. im Frühling 1805 in Verlegenheit setzte; denn als ich die Bildung desselben aus krystallisirtem Essig und absolutem Alkohol zeigen wollte, so muste ich zu meinem Erstaunen wahrnehmen, daß sich keine Spur von Aether aus dem Destillate absondern lassen wollte, was mir, bis ich das sechste Heft des fünften Bandes Ihres Journals las, unerklärlich blieb.

Der Erfahrung des Herrn Meyer, Bd. 6. S. 101. Ihres Journ., die beste Methode, das salzsaure Silber zu reduziren, betreffend, kann ich das Wort reden. Schon ehe ich dieses Stück des Journals las, wurde ich durch die Umstände, als ich von mehreren Arbeiten gesammeltes salzsaures Silber zur Verfertigung einer kleinen silbernen Pfanne reduziren wollte, ebenfalls auf diese Methode geleitet, und fand solche wirklich als die brauchbarste, nur muß man natürlich das salzsaure Silber mit aller Behutsamkeit und Sorgfalt austrocknen lassen, wenn man nicht das glühend fließende Alkali auf den Leib geschleudert wissen will. —

Bucholz.

2. Notizen.

9. Chemische Untersuchung des Klebschiefers.

Vom OMR. Klaproth.

Dasjenige Fossil, welches, als Muttergestein des Menilits, oder des Knollensteins, bei Menil-Montant unweit Paris, ein mächtiges Flötzlager bildet, und sonst zum Polirschiefer gezählt wurde, ist gegenwärtig von Hrn. B. R. Werner als eigene Gattung im Mineralsystem aufgeführt, und mit dem angemessenern Namen Klebschiefer bezeichnet worden.

Eine Angabe der Mischungstheile dieses, in seiner Art bis jetzt noch einzigen, Schiefers ist bereits im 2ten Bande meiner Beiträge ꝛc. befindlich; jedoch nur als Resultat einer vorläufigen, und daher einer Berichtigung noch fähigen, Untersuchung. Gegenwärtig theile ich die Resultate einer wiederholten genauern Zergliederung desselben mit; um so mehr, da eine vom Herrn Prof. Lampadius bekannt gemachte, [1]) und im Journ. des Min. Nro. 106. aufgenommene Analyse eben dieses Fossils mit meinen Erfahrungen nicht vereinbar ist.

A.

200 Gran Klebschiefer, (welche fein gerieben den Raum von 900 Gran Wasser einnahmen) wurden in eine Phiole eingetragen, worin 4 Unzen Salzsäure enthalten waren, und die auf der Wage war ins Gleichgewicht ge-

1) S. dessen Beiträge ꝛc. Bd. 1. S. 313 fg. u. dieses Journal Bd. 4. S. 209. G.

bracht worden. Es hatte keine Gasentwickelung Statt, das Steinpulver mischte sich mit der Säure ganz ruhig, und erschien nach einigen Tagen vollständig aufgeschlossen. An der Gewichtssumme der Mischung fand sich nicht der geringste Verlust: wogegen Herr Professor Lampadius einen durch entwichene Kohlensäure verursachten Gewichtsverlust von 27 Procent angiebt.

B.

a) 200 Gran gröblich zerkleinerter Klebschiefer wurden in einer beschlagenen, und mit dem Gasapparat verbundenen Retorte geglühet. Nach ausgetriebener atmosphärischen Luft der Geräthschaft gingen noch 8 Cub. Zoll Gas über, wovon sich in der Prüfung die kleinere Hälfte als kohlensaures Gas, und das übrige als gekohltes Wasserstoffgas erwies. In der Zwischenkugel hatten sich 42 Gran Wasser gesammelt, welches klar und farbelos war, einigen bituminösen Geruch äußerte, und eine schwache Spur Ammonium in sich auffinden ließ.

b) Der Rückstand war schwärzlich grau, und wog 156 Gran. Er wurde feingerieben und in einem offenen Scherben gelinde durchgeglühet; wobei die Farbe in graulichweiß überging. Am Gewicht waren dadurch $1\frac{1}{2}$ Gran verloren gegangen, welcher Verlust von verglimmter Kohle herrührt.

c) Jene $154\frac{1}{2}$ Gran wurden nunmehr in einer porcellainenen Abrauchschale mit dem doppelten Gewicht Schwefelsäure gemischt, die Mischung mit etwas Wasser verdünnt, und im Sandbade eingedickt; worauf die Masse nochmahls zerrieben, mit Wasser verdünnt, und bis zur Verdampfung der überflüssigen Schwefelsäure abgeraucht wurde. Die trockne Masse, mit reichlichem Wasser aufgeweicht, setzte Kieselerde ab, die, wohl ausgelaugt, nach dem Trocknen geglühet, und noch heiß gewogen, $122\frac{1}{2}$ Gran betrug.

d) Die schwefelsaure Auflösung, welche farbelos erschien, wurde zum trocknen Salze abgedampft, und dieses im Platintiegel scharf geglühet. Die blaß ziegelrothe Masse wurde mit Wasser ausgelaugt, und der eisenhaltige Rückstand aufs Filtrum gesammelt. Die Auflösung, durch Ab-

dampfen concentrirt, schoß zu Bittersalz an. Beim Wiederauflösen desselben fanden sich 1½ Gran schwefelsaure Kalkerde an, welche ½ Gran Kalkerde anzeigen. Nach Absonderung derselben wurde die Auflösung siedend durch kohlensaures Natrum zersetzt, und die dadurch gefällte Erde, nach dem Aussüßen und Trocknen, scharf geglühet. Sie wog 16 Gran und bestand in Talkerde, die eine geringe Spur Manganesoxyd zu enthalten schien.

e) Der blaßrothe Rückstand (d) wurde in Salzsäure bei anhaltendem Kochen aufgelöset, wobei Kieselerde zurückblieb, die geglühet 2½ Gran betrug. Die Auflösung wurde mit ätzendem Kali übersetzt. Das dadurch gefällte Eisenoxyd wog geglühet 8 Gran. Die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, und mit kohlensaurem Natrum gefället, gab Alaunerde, welche geglühet, 1½ Gran wog. In Schwefelsäure aufgelöset, und mit essigsaurem Kali versetzt, gab sie regelmäßigen Alaun.

Der Klebschiefer bestehet diesemnach im Hundert aus:

Kieselerde B. c)	—		61,25	62,50
e)	—		1,25	
Talkerde d)	—	—	—	8
Eisenoxyd e)		—	—	4
Kohle b)	—	—	—	0,75
Alaunerde e)		—	—	0,75
Kalkerde d)	—	—	—	0,25
Wasser, mit Einschluß des gasartig Entwichenen, a) und b)				22
				98,25

Ein anderweitiger, zur Auffindung von Kali oder Natrum angestellter Versuch gab zwar das Daseyn einiger Spur davon zu erkennen, die jedoch zu gering war, um zu einer quantitativen Angabe geeignet zu seyn.

Auch ist die bei Destillation des Klebschiefers erhaltene geringe Menge der Kohlensäure als solche kein Bestandtheil desselben, sondern, eben so wie das wenige Kohlenwasserstoffgas, ein Product der Zerlegung eines geringen Theils des Kohlengehalts, der sich als ein Bestandtheil des Fossils hat finden lassen. Genau genommen, würde daher in der natürlichen Mischung des Fossils der Koh-

lengehalt noch um etwas größer, als 0,75 Procent, zu schätzen seyn.

4. Ueber das Harz aus den Knospen der Schwarzpappel (populus nigra).

Von J. C. C. Schrader

In den letztern Zeiten ist die Schwarzpappel mehrmahls als ein neuer Wachsbaum empfohlen, und zur Benutzung desselben aufgemuntert worden.

In den Berlinischen Sammlungen zur Beförderung der Arzeneiwissenschaft, Naturgeschichte, Haushaltungskunst, Cameralwissenschaft und der dahineinschlagenden Litteratur. Berlin bei Pauli 1770 Bd. 2 S. 405 bemerkte Jemand: daß er, durch die vielen im Frühlinge auf den Pappelbäumen befindlichen Bienen aufmerksam gemacht, nach vielen Versuchen ein vollkommenes Wachs aus den von ihm sogenannten Blüten zu bereiten dahin gelangt wäre. Auch sei in Italien eine Fabrike, die zur Verfertigung von Wachslichten fast kein anderes Wachs anwende, als solches. Die klebrigen Blütenknospen sollten abgepflückt, zerquetscht, in siedendem Wasser eingeweicht und dann in einem Sack von Zwillich ausgepreßt werden. Die dadurch erhaltene Substanz sey kalt von der Consistenz des weichen Wachses, gelblicher in Grau fallender Farbe, brenne gut und besitze einen angenehmen Geruch.

Kürzlich ist eine eigene Brochüre über diesen Gegenstand erschienen: Der neue europäische Wachsbaum, die schwarze Pappel rc. Grätz bei Franz Ferstl. 1804, die indessen bloß aus andern Schriften zusammengetragen ist, jedoch das Ganze mit einer Zuversicht darstellt, als wenn von Talg und Talglichtmachen die Rede wäre.

Ich habe hierüber mehrere Versuche angestellt, die ich in der Kürze mittheilen will.

Durch Pressen läßt sich die klebrige Materie schwer herausbringen, am wenigsten, wenn man die Knospen mit siedendem Wasser quetscht. Am besten gieng es noch, wenn die Knospen in einem Kessel über gelindem Feuer erhitzt und in einem Beutel aus Haartuch ausgepreßt wurden. Doch erhielt man auf diese Weise aus 1 Pfund nur etwa 1 Loth, das übrige blieb theils im Tuche, theils in dem Rückstande stecken. Ich zog daher alles mit Weingeist aus, der nachher wieder abgezogen wurde, und auf diese Weise kann 1 Pfund gute reine Knospen 4 Loth oder $\frac{1}{8}$ geben.

Diese Materie ist aber kein Wachs, sondern ein sehr weiches, angenehm süßlich, etwas storaxartig riechendes Harz, welches sich in Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen auflöst.

Zu Verfertigung von Lichten kann es schwerlich geignet seyn, da es gar nicht die Consistenz des Wachses hat und die Kosten der Gewinnung sich viel zu hoch belaufen würden.

Noch erwähne ich, daß dieses Harz einige Aehnlichkeit mit dem gelben Harze aus Südwallis (resina acoroides) hat. Destillirt man die geistige Tinktur mit Wasser, um das Harz abzuscheiden, so bleibt das überstehende Wasser, welches auf Lacemuspapier sauer reagirt, durch eine Substanz getrübt, die sich harzig wieder zu Boden senkt, in Aether, Weingeist und siedendem Wasser auflöslich ist, und bei gehörigem Abdampfen auch in kleinen undeutlich krystallinischen Gruppen sich absetzt. Kocht man das ganze Harz mit Wasser, so erhält man ebenfalls eine schwach gefärbte, sauer reagirende, in der Kälte sich trübende, beim Abdunsten gleichfalls krystallinische Gruppen absetzende Flüssigkeit. Auch der Geschmack dieses Harzes hat Aehnlichkeit mit dem des genannten gelben Harzes.

5. Einige Beobachtungen über das Nickel. 1)

Vom Prof. Proust.

Hundert Theile dieses, durch anderwärts mitzutheilende Mittel vollkommen gereinigten, Metalles, in Salpetersäure aufgelöst und bis zur vollständigen Zersetzung destillirt, ließen in zwei Versuchen 133 — 134 eines grauen, dem gepülverten Scammoneum ähnlichen, Oxydes zurück.

Eben so viel, in Salpetersäure aufgelöst und mit kohlensaurem Kali gefället, gaben in zwei Versuchen 232 — 233 blaßgrünes Nickelkarbonat, welches durch Glühen auf 135 graues Oxyd gebracht wurde, so daß demnach durch das Kali und das Auswaschen einige erdige Theile hineingekommen sind.

Salzsäure löset dieses Metall auf, wie sie Eisen auflösen würde; das sich entwickelnde Wasserstoffgas hat den bituminösen Charakter, was mich auf die Vermuthung bringt, daß das Nickel Kohle auflösen könne. Diese Auflösung giebt auch 232 — 234 Carbonat auf 100, zum Beweise, daß die Salzsäure das Nickel auf denselben Grad der Oxydation bringt.

Kaustisches Kali fället das Nickeloxyd zu einem Hydrat, welches dunkler gefärbt ist, als das Carbonat, und weder durch Sieden, noch unter Wasser, noch durch Kali zersetzt wird. Seine Verwandtschaft zum Wasser ist weit stärker, als die des Kupferoxydes und entspricht seiner Verwandtschaft zu den Säuren. Das Nickelhydrat löst sich mit Erhitzung, ohne Aufbrausen, in den Säuren auf; die Auflösung in Salpetersäure wirkt weder auf Baryt- noch auf Silberauflösung. Durch Destillation giebt es 0,78 graues Oxyd und 0,22 Wasser, ohne irgend ein Gas;

1) Journal de Physique T. LX. P. 195 — 196.

man muß es weit länger und stärker erhitzen, als das Kupferoxyd, um ihm alles Wasser zu entziehen. An destillirtes Wasser giebt das so behandelte Hydrat nichts ab, als bisweilen Atome von schwefelsaurem Kali, welches auf Laccmuspapier nicht wirkt, aber durch Baryt merklich wird.

Das Nickeloxyd hat, wie das Kupferoxyd und wahrscheinlich viele andere, die Eigenschaft, mit der Schwefelsäure eine Verbindung zu geben, die Wasser enthalten oder ohne dasselbe seyn kann. 100 Theile schwefelsaures Nickel verlieren durch Destillation 24 Wasser und verwandeln sich in ein seidengelbes Pulver, welches zum glühenden Fluß kommen kann, ohne seinen Zustand oder seine Farbe zu ändern, und auf Papier ausgebreitet, durch Anziehung von Feuchtigkeit bald seine schöne grüne Farbe wieder annimt.

Das graue Nickeloxyd, das Karbonat, das Hydrat zersetzen die oxydirte Salzsäure und verwandeln sich in ein dunkel violettes Pulver, welches trocken schwarz zu seyn scheint.[2]). Dieses Oxyd, welches sich vielleicht in der Natur finden wird, giebt mit Salzsäure reichliche oxydirte Salzsäure; in Schwefel- und Salpetersäure löst es sich mit Aufbrausen auf und giebt reines Sauerstoffgas. Die so erhaltenen Auflösungen sind grün und enthalten das Oxyd im Minimum, welches der gewöhnliche Zustand der Auflösungen dieses Metalles ist. Die Größe des Sauerstoffgehalts im überoxydirten Zustande des Nickels kenne ich noch nicht.

Dieses Metall, welches dem Magnet wirklich sehr folgsam ist, hat noch eine andere Aehnlichkeit mit dem Eisen, nämlich die, daß sein Oxyd, wenn man es mit ein wenig Oel in einem verschlossenen Tiegel roth glüht, sich sehr leicht reducirt, anziehbar wird und Metallglanz annimt. Zum Schmelzen erfordert es eine Hitze, die mir höher zu seyn scheint, als diejenige, bei welcher Gußeisen in Fluß kommt.

Das Kobalt befolgt überall denselben Gang, wie das Nickel. Die verschiedenen Säuren oxydiren es gleichförmig; es giebt ein Hydrat, ein graues Oxyd, wenn es im Mi-

2) Vgl. Thenard in diesem Journale Bd. 4. S. 285. G.

nimum oxydirt ist, und ein schwarzes vermittelst der oxydirten Salzsäure. Letzteres löst sich in den Säuren unter gleichen Umständen auf, wie das Nickeloxyd. Ich glaube daß die sehr schwarzen natürlichen Kobaltoxyde es vielleicht überoxydirt enthalten mögen. Das Kobalt endlich ist sehr anziehbar und ausnehmend schwer schmelzbar. Ich werde es anderswo mittheilen, wie ich dahin gelangt bin, es zu reinigen.

Neues allgemeines Journal der Chemie

Von

C. F. Bucholz, von Crell, Hermbstädt, Klaproth, J. B. Richter, J. W. Ritter, A. N. Scherer, J. B. Trommsdorff, A. F. Gehlen.

Sechster Band.

Sechstes Heft.

Berlin, 1806.

Bei Heinrich Frölich.

Inhalt.

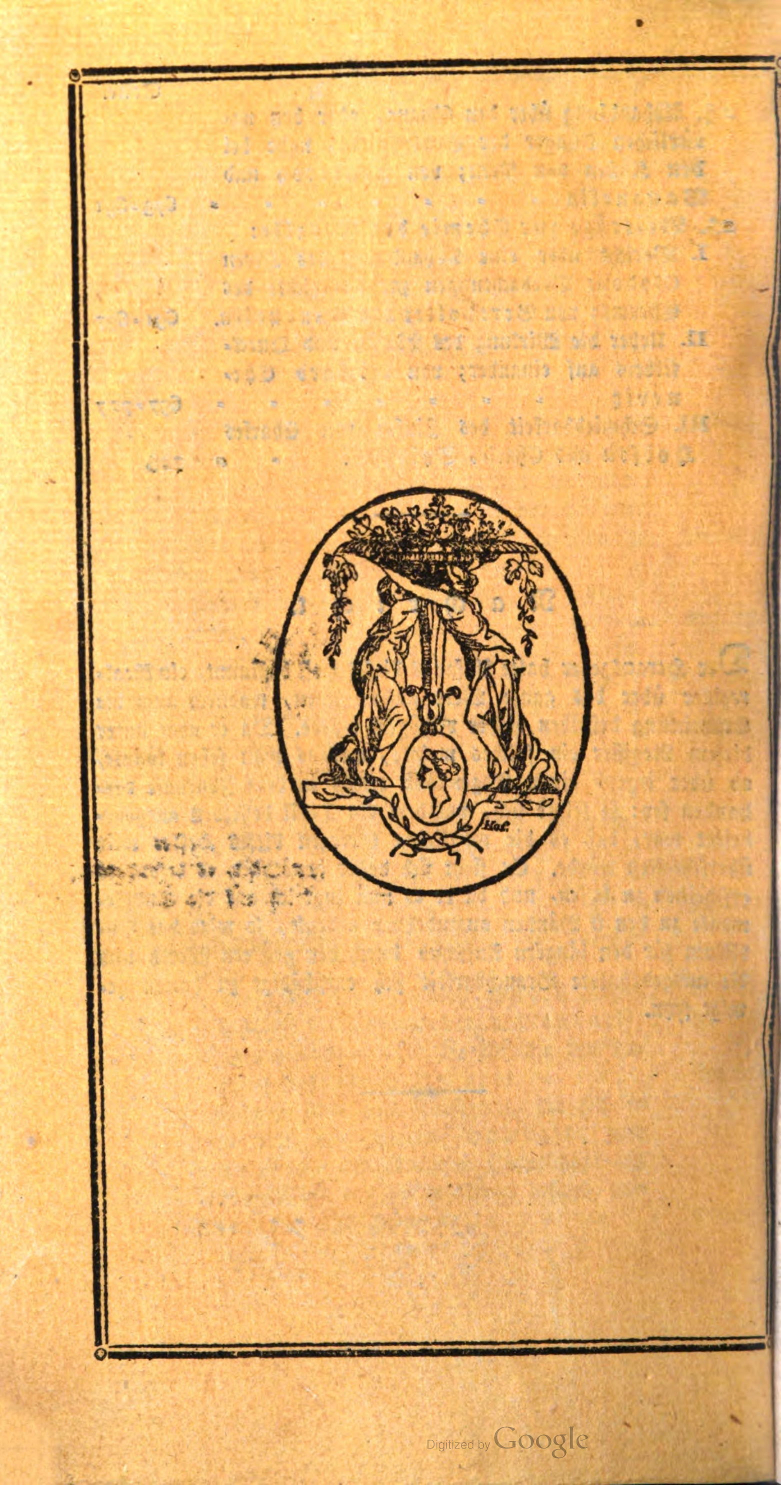
Nachricht.

Der Herausgeber hatte Anfangs dieses Heft bestimmt, ein Realregister über das ganze Werk aufzunehmen, wodurch auch die Erscheinung desselben bisher verzögert wurde. Da er aber unter diesem Register ein solches meinte, woraus man sehen könnte, ob über irgend einen Gegenstand etwas in dem Journale vorhanden sey: so zeigte sich, nachdem ein Theil desselben ausgearbeitet war, daß es die möglichen Grenzen dieses Heftes weit überschreiten würde. Er sieht sich daher genöthigt, es besonders erscheinen zu lassen, und da er es nun zugleich auf die Supplemente zu den 6 Bänden auszudehnen gedenkt, so wird das Publikum für den längern Aufschub durch den größern Werth und die ausgedehntere Brauchbarkeit sich entschädigt zu halten geneigt seyn.

Inhalt.

Nachricht.

Der Herausgeber hatte Anfangs dieses Heft bestimmt, ein Realregister über das ganze Werk aufzunehmen, wodurch auch die Erscheinung desselben bisher verzögert wurde. Da er aber unter diesem Register ein solches meinte, woraus man sehen könnte, ob über irgend einen Gegenstand etwas in dem Journale vorhanden sey: so zeigte sich, nachdem ein Theil desselben ausgearbeitet war, daß es die möglichen Grenzen dieses Heftes weit überschreiten würde. Er sieht sich daher genöthigt, es besonders erscheinen zu lassen, und da er es nun zugleich auf die Supplemente zu den 6 Bänden auszudehnen gedenkt, so wird das Publikum für den längern Aufschub durch den größern Werth und die ausgedehntere Brauchbarkeit sich entschädigt zu halten geneigt seyn.


Haf.

Neues allgemeines Journal der Chemie.

Dritten Jahrganges Zwölftes Heft.

Sechsten Bandes sechstes Heft.

bracht worden. Es hatte keine Gasentwickelung Statt, das Steinpulver mischte sich mit der Säure ganz ruhig, und erschien nach einigen Tagen vollständig aufgeschlossen. An der Gewichtssumme der Mischung fand sich nicht der geringste Verlust: wogegen Herr Professor Lampadius einen durch entwichene Kohlensäure verursachten Gewichtsverlust von 27 Procent angiebt.

B.

a) 200 Gran gröblich zerkleinerter Klebschiefer wurden in einer beschlagenen, und mit dem Gasapparat verbundenen Retorte geglühet. Nach ausgetriebener atmosphärischen Luft der Geräthschaft gingen noch 8 Cub. Zoll Gas über, wovon sich in der Prüfung die kleinere Hälfte als kohlensaures Gas, und das übrige als gekohltes Wasserstoffgas erwies. In der Zwischenkugel hatten sich 42 Gran Wasser gesammelt, welches klar und farbelos war, einigen bituminösen Geruch äußerte, und eine schwache Spur Ammonium in sich auffinden ließ.

b) Der Rückstand war schwärzlich grau, und wog 156 Gran. Er wurde feingerieben und in einem offenen Scherben gelinde durchgeglühet; wobei die Farbe in graulichweiß überging. Am Gewicht waren dadurch $1\frac{1}{2}$ Gran verloren gegangen, welcher Verlust von verglimmter Kohle herrührt.

c) Jene $154\frac{1}{2}$ Gran wurden nunmehr in einer porcellainenen Abrauchschale mit dem doppelten Gewicht Schwefelsäure gemischt, die Mischung mit etwas Wasser verdünnt, und im Sandbade eingedickt; worauf die Masse nochmahls zerrieben, mit Wasser verdünnt, und bis zur Verdampfung der überflüssigen Schwefelsäure abgeraucht wurde. Die trockne Masse, mit reichlichem Wasser aufgeweicht, setzte Kieselerde ab, die, wohl ausgelaugt, nach dem Trocknen geglühet, und noch heiß gewogen, $122\frac{1}{2}$ Gran betrug.

d) Die schwefelsaure Auflösung, welche farbelos erschien, wurde zum trocknen Salze abgedampft, und dieses im Platintiegel scharf geglühet. Die blaß ziegelrothe Masse wurde mit Wasser ausgelaugt, und der eisenhaltige Rückstand aufs Filtrum gesammelt. Die Auflösung, durch Ab-

dampfen concentrirt, schoß zu Bittersalz an. Beim Wiederauflösen desselben fanden sich $1\frac{1}{2}$ Gran schwefelsaure Kalkerde an, welche $\frac{1}{2}$ Gran Kalkerde anzeigen. Nach Absonderung derselben wurde die Auflösung siedend durch kohlensaures Natrum zersetzt, und die dadurch gefällte Erde, nach dem Aussüßen und Trocknen, scharf geglühet. Sie wog 16 Gran und bestand in Talkerde, die eine geringe Spur Manganesoxyd zu enthalten schien.

e) Der blaßrothe Rückstand (d) wurde in Salzsäure bei anhaltendem Kochen aufgelöset, wobei Kieselerde zurückblieb, die geglühet $2\frac{1}{2}$ Gran betrug. Die Auflösung wurde mit ätzendem Kali übersetzt. Das dadurch gefällte Eisenoxyd wog geglühet 8 Gran. Die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, und mit kohlensaurem Natrum gefället, gab Alaunerde, welche geglühet, $1\frac{1}{2}$ Gran wog. In Schwefelsäure aufgelöset, und mit essigsaurem Kali versetzt, gab sie regelmäßigen Alaun.

Der Klebschiefer bestehet diesemnach im Hundert aus:

Kieselerde B.	c) —	61,25	}	62,50
	e) —	1,25	}	
Talkerde d)	— — —			8
Eisenoxyd e)	— —			4
Kohle b)	— — —			0,75
Alaunerde e)	— —			0,75
Kalkerde d)	— — —			0,25
Wasser, mit Einschluß des gasartig Entwichenen, a) und b)				22
				98,25

Ein anderweitiger, zur Auffindung von Kali oder Natrum angestellter Versuch gab zwar das Daseyn einiger Spur davon zu erkennen, die jedoch zu gering war, um zu einer quantitativen Angabe geeignet zu seyn.

Auch ist die bei Destillation des Klebschiefers erhaltene geringe Menge der Kohlensäure als solche kein Bestandtheil desselben, sondern, eben so wie das wenige Kohlenwasserstoffgas, ein Product der Zerlegung eines geringen Theils des Kohlengehalts, der sich als ein Bestandtheil des Fossils hat finden lassen. Genau genommen, würde daher in der natürlichen Mischung des Fossils der Koh-

lengehalt noch um etwas größer, als 0,75 Procent, zu schätzen seyn.

4. Ueber das Harz aus den Knospen der Schwarzpappel (populus nigra).

Von J. C. C. Schrader

In den letztern Zeiten ist die Schwarzpappel mehrmahls als ein neuer Wachsbaum empfohlen, und zur Benutzung desselben aufgemuntert worden.

In den Berlinischen Sammlungen zur Beförderung der Arzeneiwissenschaft, Naturgeschichte, Haushaltungskunst, Cameralwissenschaft und der dahineinschlagenden Litteratur. Berlin bei Pauli 1770 Bd. 2 S. 405 bemerkte Jemand: daß er, durch die vielen im Frühlinge auf den Pappelbäumen befindlichen Bienen aufmerksam gemacht, nach vielen Versuchen ein vollkommenes Wachs aus den von ihm sogenannten Blüten zu bereiten dahin gelangt wäre. Auch sei in Italien eine Fabrike, die zur Verfertigung von Wachslichten fast kein anderes Wachs anwende, als solches. Die klebrigen Blütenknospen sollten abgepflückt, zerquetscht, in siedendem Wasser eingeweicht und dann in einem Sack von Zwillich ausgepreßt werden. Die dadurch erhaltene Substanz sey kalt von der Consistenz des weichen Wachses, gelblicher in Grau fallender Farbe, brenne gut und besitze einen angenehmen Geruch.

Kürzlich ist eine eigene Brochüre über diesen Gegenstand erschienen: Der neue europäische Wachsbaum, die schwarze Pappel ꝛc. Grätz bei Franz Ferstl. 1804, die indessen bloß aus andern Schriften zusammengetragen ist, jedoch das Ganze mit einer Zuversicht darstellt, als wenn von Talg und Talglichtmachen die Rede wäre.

Ich habe hierüber mehrere Versuche angestellt, die ich in der Kürze mittheilen will.

Durch Pressen läßt sich die klebrige Materie schwer herausbringen, am wenigsten, wenn man die Knospen mit siedendem Wasser quetscht. Am besten gieng es noch, wenn die Knospen in einem Kessel über gelindem Feuer erhitzt und in einem Beutel aus Haartuch ausgepreßt wurden. Doch erhielt man auf diese Weise aus 1 Pfund nur etwa 1 Loth, das übrige blieb theils im Tuche, theils in dem Rückstande stecken. Ich zog daher alles mit Weingeist aus, der nachher wieder abgezogen wurde, und auf diese Weise kann 1 Pfund gute reine Knospen 4 Loth oder $\frac{1}{8}$ geben.

Diese Materie ist aber kein Wachs, sondern ein sehr weiches, angenehm süßlich, etwas storaxartig riechendes Harz, welches sich in Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen auflöst.

Zu Verfertigung von Lichten kann es schwerlich geignet seyn, da es gar nicht die Consistenz des Wachses hat und die Kosten der Gewinnung sich viel zu hoch belaufen würden.

Noch erwähne ich, daß dieses Harz einige Aehnlichkeit mit dem gelben Harze aus Südwallis (resina acoroides) hat. Destillirt man die geistige Tinktur mit Wasser, um das Harz abzuscheiden, so bleibt das überstehende Wasser, welches auf Lacemuspapier sauer reagirt, durch eine Substanz getrübt, die sich harzig wieder zu Boden senkt, in Aether, Weingeist und siedendem Wasser auflöslich ist, und bei gehörigem Abdampfen auch in kleinen undeutlich krystallinischen Gruppen sich absetzt. Kocht man das ganze Harz mit Wasser, so erhält man ebenfalls eine schwach gefärbte, sauer reagirende, in der Kälte sich trübende, beim Abdunsten gleichfalls krystallinische Gruppen absetzende Flüssigkeit. Auch der Geschmack dieses Harzes hat Aehnlichkeit mit dem des genannten gelben Harzes.

5. Einige Beobachtungen über das Nickel. [1])

Vom Prof. Proust.

Hundert Theile dieses, durch anderwärts mitzutheilende Mittel vollkommen gereinigten, Metalles, in Salpetersäure aufgelöst und bis zur vollständigen Zersetzung destillirt, ließen in zwei Versuchen 133 — 134 eines grauen, dem gepülverten Scammoneum ähnlichen, Oxydes zurück.

Eben so viel, in Salpetersäure aufgelöst und mit kohlensaurem Kali gefället, gaben in zwei Versuchen 232 — 233 blaßgrünes Nickelkarbonat, welches durch Glühen auf 135 graues Oxyd gebracht wurde, so daß demnach durch das Kali und das Auswaschen einige erdige Theile hineingekommen sind.

Salzsäure löset dieses Metall auf, wie sie Eisen auflösen würde; das sich entwickelnde Wasserstoffgas hat den bituminösen Charakter, was mich auf die Vermuthung bringt, daß das Nickel Kohle auflösen könne. Diese Auflösung giebt auch 232 — 234 Carbonat auf 100, zum Beweise, daß die Salzsäure das Nickel auf denselben Grad der Oxydation bringt.

Kaustisches Kali fället das Nickeloxyd zu einem Hydrat, welches dunkler gefärbt ist, als das Carbonat, und weder durch Sieden, noch unter Wasser, noch durch Kali zersetzt wird. Seine Verwandtschaft zum Wasser ist weit stärker, als die des Kupferoxydes und entspricht seiner Verwandtschaft zu den Säuren. Das Nickelhydrat löst sich mit Erhitzung, ohne Aufbrausen, in den Säuren auf; die Auflösung in Salpetersäure wirkt weder auf Baryt- noch auf Silberauflösung. Durch Destillation giebt es 0,78 graues Oxyd und 0,22 Wasser, ohne irgend ein Gas;

1) Journal de Physique T. LX. P. 195 — 196.

man muß es weit länger und stärker erhitzen, als das Kupferoxyd, um ihm alles Wasser zu entziehen. An destillirtes Wasser giebt das so behandelte Hydrat nichts ab, als bisweilen Atome von schwefelsaurem Kali, welches auf Laccmuspapier nicht wirkt, aber durch Baryt merklich wird.

Das Nickeloxyd hat, wie das Kupferoxyd und wahrscheinlich viele andere, die Eigenschaft, mit der Schwefelsäure eine Verbindung zu geben, die Wasser enthalten oder ohne dasselbe seyn kann. 100 Theile schwefelsaures Nickel verlieren durch Destillation 24 Wasser und verwandeln sich in ein seidengelbes Pulver, welches zum glühenden Fluß kommen kann, ohne seinen Zustand oder seine Farbe zu ändern, und auf Papier ausgebreitet, durch Anziehung von Feuchtigkeit bald seine schöne grüne Farbe wieder annimt.

Das graue Nickeloxyd, das Karbonat, das Hydrat zersetzen die oxydirte Salzsäure und verwandeln sich in ein dunkel violettes Pulver, welches trocken schwarz zu seyn scheint. [2]) Dieses Oxyd, welches sich vielleicht in der Natur finden wird, giebt mit Salzsäure reichliche oxydirte Salzsäure; in Schwefel- und Salpetersäure löst es sich mit Aufbrausen auf und giebt reines Sauerstoffgas. Die so erhaltenen Auflösungen sind grün und enthalten das Oxyd im Minimum, welches der gewöhnliche Zustand der Auflösungen dieses Metalles ist. Die Größe des Sauerstoffgehalts im überoxydirten Zustande des Nickels kenne ich noch nicht.

Dieses Metall, welches dem Magnet wirklich sehr folgsam ist, hat noch eine andere Aehnlichkeit mit dem Eisen, nämlich die, daß sein Oxyd, wenn man es mit ein wenig Oel in einem verschlossenen Tiegel roth glüht, sich sehr leicht reducirt, anziehbar wird und Metallglanz annimt. Zum Schmelzen erfordert es eine Hitze, die mir höher zu seyn scheint, als diejenige, bei welcher Gußeisen in Fluß kommt.

Das Kobalt befolgt überall denselben Gang, wie das Nickel. Die verschiedenen Säuren oxydiren es gleichförmig; es giebt ein Hydrat, ein graues Oxyd, wenn es im Mi-

2) Vgl. Thenard in diesem Journale Bd. 4. S. 285.
G.

nimum oxydirt ist, und ein schwarzes vermittelst der oxydirten Salzsäure. Letzteres löst sich in den Säuren unter gleichen Umständen auf, wie das Nickeloxyd. Ich glaube daß die sehr schwarzen natürlichen Kobaltoxyde es vielleicht überoxydirt enthalten mögen. Das Kobalt endlich ist sehr anziehbar und ausnehmend schwer schmelzbar. Ich werde es anderswo mittheilen, wie ich dahin gelangt bin, es zu reinigen.

Neues

allgemeines

Journal

der

Chemie

Von

C. F. Bucholz, von Crell, Hermbstädt, Klaproth, J. B. Richter, J. W. Ritter, A. N. Scherer, J. B. Trommsdorff, A. F. Gehlen.

Sechster Band.

Sechstes Heft.

Berlin, 1806.

Bei Heinrich Frölich.

nimum oxydirt ist, und ein schwarzes vermittelst der oxydirten Salzsäure. Letzteres löst sich in den Säuren unter gleichen Umständen auf, wie das Nickeloxyd. Ich glaube daß die sehr schwarzen natürlichen Kobaltoxyde es vielleicht überoxydirt enthalten mögen. Das Kobalt endlich ist sehr anziehbar und ausnehmend schwer schmelzbar. Ich werde es anderswo mittheilen, wie ich dahin gelangt bin, es zu reinigen.

Neues

allgemeines

Journal

der

Chemie

Von

C. F. Bucholz, von Crell, Hermbstädt, Klaproth, J. B. Richter, J. W. Ritter, A. N. Scherer, J. B. Trommsdorff, A. F. Gehlen.

Sechster Band.

Sechstes Heft.

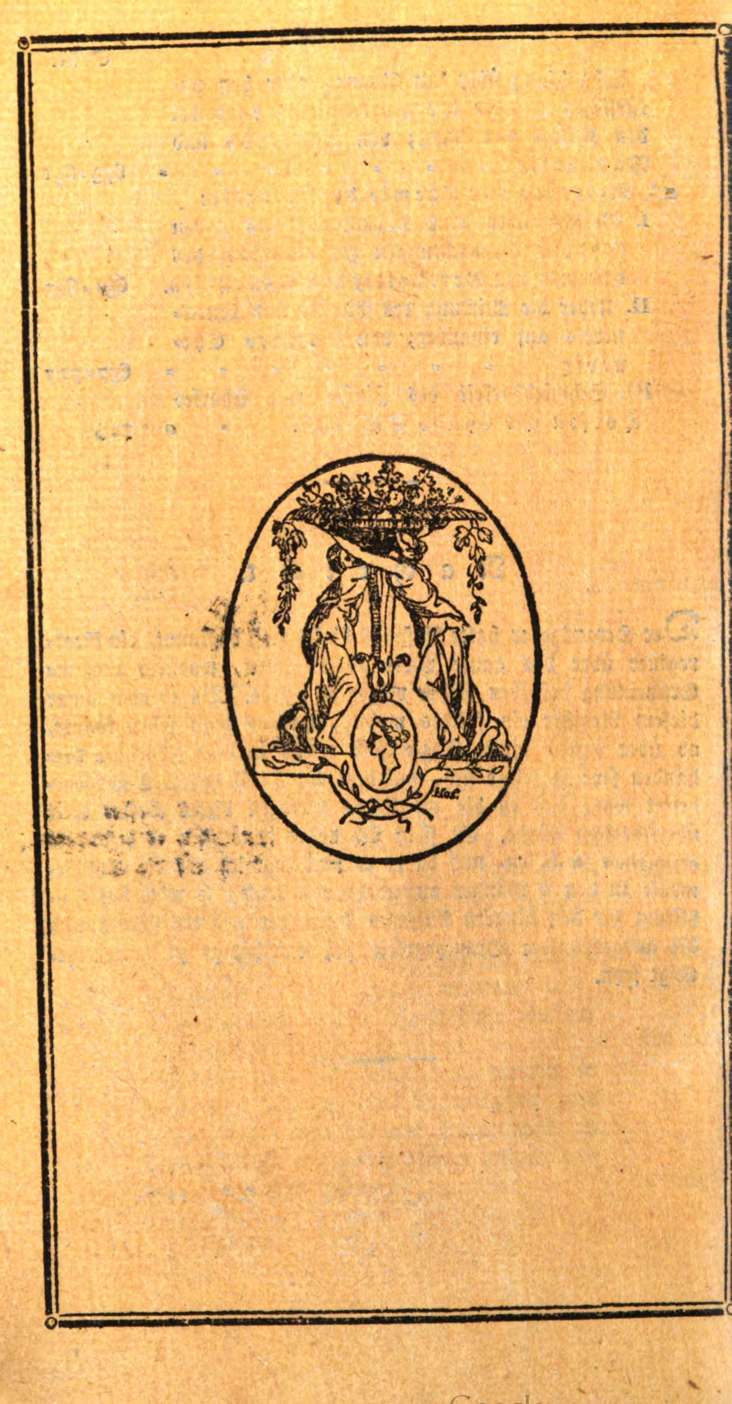
Berlin, 1806.

Bei Heinrich Frölich.

Inhalt.

Nachricht.

Der Herausgeber hatte Anfangs dieses Heft bestimmt, ein Realregister über das ganze Werk aufzunehmen, wodurch auch die Erscheinung desselben bisher verzögert wurde. Da er aber unter diesem Register ein solches meinte, woraus man sehen könnte, ob über irgend einen Gegenstand etwas in dem Journale vorhanden sey: so zeigte sich, nachdem ein Theil desselben ausgearbeitet war, daß es die möglichen Grenzen dieses Heftes weit überschreiten würde. Er sieht sich daher genöthigt, es besonders erscheinen zu lassen, und da er es nun zugleich auf die Supplemente zu den 6 Bänden auszudehnen gedenkt, so wird das Publikum für den längern Aufschub durch den größern Werth und die ausgedehntere Brauchbarkeit sich entschädigt zu halten geneigt seyn.


Hof.

Neues
allgemeines
Journal
der
Chemie.

Dritten Jahrganges
Zwölftes Heft.

Sechsten Bandes sechstes Heft.

I. Abhandlungen.

22.

Bericht über die von dem Herrn H. J. Jacobsen mit der Andronie angestellten Versuche.

Der Königl. dänischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Kopenhagen abgestattet

von

Pr. E. Vilborg.

Der wegen seines neuen chemischen Systems so bekannte, aber bis dahin noch so wenig beachtete Greis, der tief sehende und umfassende Forscher, Professor Winterl in Pesth, gab in seiner Andronie den Naturkundigen einen unbekannten Körper, der sowohl durch seine Neuheit, als durch seine sonderbare Eigenschaften sich zwar Aufmerksamkeit zuzog, aber nur wenig Beifall, und noch weniger Zutrauen gewann.

Dieser neue Körper würde in die bisherigen Ansichten vieler Gegenstände sehr große Modificationen bringen. Berühmte Chemisten suchten ihn und fanden ihn nicht. Andere mochten ihn nicht suchen, weil die unreine Pottasche ihn gab, und weil sie glaubten, daß er Kieselerde sey. Winterl's System ward daher eben so wenig, als seine Andronie, einer von den Grundpfeilern desselben, beachtet. Unser scharfsinniger Naturkundige, Herr Dr. Oersted, hat das Verdienst, die gelehrte Welt auf Winterl's System aufmerksam gemacht zu haben[1]). Er ermunterte die Naturforscher dieses System genauer zu prüfen und Winterl's Erfahrungen nicht zu verwerfen, ohne sie vorher einer unpartheiischen Untersuchung unterworfen zu haben.

Es waren nicht bloße Hypothesen, denen man hier begegnen sollte. — Es waren neue Körper, womit der Ungarische Forscher auftrat, und zwar Körper mit solchen Eigenschaften, daß sie selbst seine stärksten Antagonisten reizen mußten, sie vor den Gerichtshof der Erfahrung zu ziehen.

Ich hoffe, daß diese gelehrte Gesellschaft, ohne weder Vorliebe für, noch vorgefaßten Widerwillen gegen Winterl's Erfahrungen und Theorien zu haben, es mit mir fühlen wird, daß ein neuer Körper von so besondern Eigenschaften als die Andronie besitzt, des Nachforschens

1) Materialien zu einer Chemie des 19ten Jahrhunderts. Von Dr. Joh. Christ. Oersted. Erstes Stück. Regensburg 1803. 8.

werth ist, und daß jeder Beitrag zur Untersuchung desselben Aufmerksamkeit verdient.

Ich nehme mir daher die Freiheit, diesem einsichtsvollen Kreise die Versuche vorzulegen, die der Kandidat der Pharmazie Herr H. J. Jacobsen mit der Andronie auf der hiesigen Thierarzneischule angestellt hat. Es sind folgende:

1. Zu diesem Versuche wurden 16 Loth gereinigte Pottasche, Sal tartari, genommen. Es ist bekannt, daß selbst die gereinigte Pottasche noch Kieselerde und schwefelsaure Pottasche enthält, und daß man diese von der Pottasche trennen kann, wenn man gerade so viel Wasser hinzusetzt, als zu ihrer Auflösung erfoderlich ist, da die Kieselerde in Wasser unauflöslich ist, und die schwefelsaure Pottasche weniger auflöslich als diese ist. Ich machte zu diesem Behuf ein Filtrum aus weißen Löschpapier, legte jene 16 Loth Pottasche in kleinen Porzionen auf einmal hinein und goß nun nach und nach destillirtes Wasser darauf, bis das Durchlaufende nicht mehr alkalischen Geschmack hatte; 61 Gran von jenen fremden Körpern blieben auf dem Filtrum zurück. Die filtrirte Flüssigkeit ward in einem flachen gläsernen Gefäße der Einwirkung der atmosphärischen Luft bei einer Temperatur von + 10° Reaum. ausgesetzt. Hiebei schlug sich 1 Gran Kieselerde nieder, welche von der Flüssigkeit durch Filtriren getrennt wurde. Demnächst wurden 4 Loth Salpetersäure mit 40 Loth destillirtem Wasser verdünnt und tropfenweise zu der mehrerwähnten filtrirten Auflösung gesetzt. Diese ward anfänglich dadurch trübe

und nachher zeigten sich weiße Flocken darin, welche nach Verlauf von 12 Stunden sich gänzlich zu Boden gesetzt hatten, wodurch die Auflösung völlig klar geworden war. Der solchergestalt gewonnene Bodensatz ward auf einem Filtrum mehrmals mit destillirtem Wasser ausgewaschen, um ihn von der noch vielleicht anhängenden Salzlauge zu reinigen, wog getrocknet 30 Gran und hatte eine weiße Farbe mit einem röthlichen Schein. Nach 24 Stunden goß ich noch 1 Loth, mit 10 Theilen destillirten Wassers verdünnte, Salpetersäure hinzu, wodurch ich 1 Gran Bodensatz erhielt. Dahingegen ward durch weitere Sättigung der Auflösung mit gedachter Säure kein Niederschlag mehr bewirkt.

Um zu prüfen, in wie weit jene 31 Gran den Eigenschaften der Andronie entsprächen, machte ich folgenden Versuch: 1 Gran davon wurde mit 1 Quentchen konzentrirter weißer Schwefelsäure übergossen, die Mischung in einem wohl zugemachten Glase hingestellt und einer Temperatur von + 10° Reaum. 3 Tage lang ausgesetzt, worauf die zugesetzte Substanz beinahe aufgelöst war, und die Schwefelsäure eine dunkelbraune Farbe bekommen hatte. Darauf wurden 2 Gran davon in 1 Quentchen konzentrirter weißer Schwefelsäure bei einer Temperatur von + 30° Reaum. aufgelöst: die Schwefelsäure erhielt eine dunkelbraune Farbe ohne die zugesetzte Substanz ganz aufzulösen. Die Auflösung wurde durch sachtes Abgießen von dem Rückstande getrennt. In dieser klaren dunkelbraunen Schwefelsäure wurden 2 Gran Eisenfeilspäne bei einer erhöhten Temperatur von 40°

Reaum. aufgelöst und dann eine kaustische Pottaschenlauge hinzu gethan, wobei sich ein sehr geringer, etwas dunkler Bodensatz zeigte, welcher durch Filtrirung von dem Flüssigen getrennt wurde, und getrocknet einen halben Gran wog.

Hiernächst nahm ich 2 Gran von den gedachten 31 Gran Bodensatz, zerrieb sie mit einem Tropfen destillirten Wasser in einem Glasmörser und that 2 Gran weißen Zucker hinzu, welche mit jenen 2 Gran Bodensatz zerrieben einen durchsichtigen Honig gaben, der mit Wasser versetzt eine milchweiße Farbe annahm und bei der Filtrirung sein milchweißes Ansehen behielt. Zu dieser milchichten Flüssigkeit setzte ich einige Tropfen destillirten Essig, wodurch sich ein käsichter Körper abtrennte.

Wenn gleich vorstehende Versuche mit den 31 Gran Bodensatz im Kleinen angestellt sind, so scheinen sie es doch als richtig zu bezeugen, daß der auf die vorhergehende Art erhaltene Bodensatz Andronie gewesen ist, nur in keinem völlig reinen Zustande, denn sonst würde ganz und gar kein Bodensatz sich gezeigt haben, wie man die kaustische Pottaschenlauge zu der Andronie enthaltenden Schwefelsäure, welche Eisen aufgelöst hatte, hinzuthat.

2. Hiezu behandelte ich 32 Loth rohe Pottasche, wie im vorigen Versuch. Die unreinen Theile der Pottasche, welche auf dem Filtrum zurück blieben, wogen getrocknet 6 Loth. Die filtrirte Flüssigkeit ward in einem flachen gläsernen Gefäße der Einwirkung der atmosphärischen Luft bei einer Temperatur + 12° Reaum. ausgesetzt, und nach Verlauf von 4 Tagen hatte sich ein weißlicher Bo-

densatz abgesetzt, der durch Filtriren getrennt wurde, im getrockneten Zustande 2 Gran wog, und wie man fand, Kieselerde war. Zu der durch die letzte Filtrirung klar gewordenen Flüssigkeit wurden nun tropfenweise 8 Loth, mit 80 Loth destillirtem Wasser verdünnte Salpetersäure gegossen, wodurch die Flüssigkeit erst trübe ward und dann Flocken gab, welche nach 12 Stunden sich völlig gesetzt hatten, so daß die Auflösung wieder klar geworden war. Dieser so erhaltene Bodensatz wurde auf einem Filtrum mehrere Mahle mit destillirten Wasser ausgewaschen, um ihn von der anhängenden alkalischen Lauge zu befreien, darauf getrocknet, und wog dann 32 Gran. Die Farbe war weiß doch hatte er zugleich einen etwas röthlichen Schein. Nach Verlauf von 24 Stunden wurden wieder 2 Loth Salpetersäure, welche mit 20 Loth destillirten Wasser verdünnt waren, hinzugesetzt, wodurch noch $2\frac{1}{2}$ Gran Bodensatz sich ausschieden, welcher in der Farbe den vorigen 32 Gran völlig glich. Noch ward von der erwähnten Säure so viel zugegossen, als nöthig war, die Auflösung zu sättigen, und nun sonderten sich noch 2 Gran Bodensatz von der nemlichen Farbe als die letzterwähnten ab.

Um zu erfahren, in wie weit jene $36\frac{1}{2}$ Gran Bodensatz Andronie wären, stellte ich dieselben Proben als beim ersten Versuche an, und erhielt völlig die nämlichen Resultate.

3. Zu diesem Versuche wurden 48 Loth rohe Pottasche mit $1\frac{1}{2}$ Pfund destillirtem Wasser, das eine Temperatur von + 3 Graden Reaum. hatte, übergossen und 3

Tage stehen gelassen, worauf die Auflösung völlig klar geworden war und am Boden und auf der Oberfläche einen grauen Schmutz abgesetzt hatte, wovon sie durch Filtriren befreit wurde. Das auf dem Filtrum zurück Gebliebene wog 10 Loth und die durchgeseihete Lauge war vollkommen klar. Nach achttägigem Stehen an der freien Luft in einem flachen gläsernen Gefäß, sonderten sich 4 Gran Kieselerde aus, welche durch Filtriren davon getrennt wurde. Diese alsdann völlig klare Lauge wurde in drei gleiche Theile A. B. C. getheilt.

Zu dem einen Drittheil der besagten Lauge A. wurden tropfenweise 2 Loth Salzsäure, verdünnt mit 20 Loth destillirtem Wasser, gegossen, die sie augenblicklich trübte; demnächst zeigten sich weiße doch etwas grauliche Flocken, welche sich erst nach 12 Stunden völlig niedersenkten, wodurch die Auflösung klar wurde. Dieser Bodensatz, mit destillirten Wasser ausgewaschen und darauf getrocknet, betrug 41 Gran; die Farbe desselben war ein wenig graulich. Nach Verlauf von 4 Tagen setzte ich noch tropfenweise 2 Loth, mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnter Salzsäure dazu, wodurch ich ebenfalls noch 22 Gran gewaschenen und getrockneten Niederschlag erhielt. Durch völlige Sättigung wurde noch ein Niederschlag von $\frac{1}{2}$ Gran erhalten.

Um zu erfahren, in wie weit diese $63\frac{1}{2}$ Gran Bodensatz Andronie wären, stellte ich folgenden Versuch an: 1 Gran davon wurde mit 1 Quentchen konzentrirter weißen Schwefelsäure übergossen und in einem wohl verschlossenen gläsernen Gefäß bei einer Temperatur von 12° Reaum.

drei Tage lang hingestellt, wodurch sich nur die Hälfte auflöste und die Schwefelsäure eine dunkelbraune Farbe annahm.

Darauf wurden 2 Gran von jenen erwähnten 63½ Gran zu 1 Quentchen weißer konzentrirter Schwefelsäure bei einer erhöhten Temperatur von 31° Reaum. gesetzt, worauf sie sich schwärzte, aber sie nicht ganz auflöste. Das Klare ward daher abgegossen; das Unaufgelöste, mit destillirtem Wasser ausgewaschen und getrocknet, wog 1 Gran. In dieser filtrirten dunklen Schwefelsäure wurden 2 Gran Eisenfeilspäne in einer erhöhten Temperatur von 40° + Reaum. aufgelöst, und dann eine kaustische Pottaschenlauge hinzugegossen, worauf sich eine geringe Menge von einem bräunlichen Bodensatz zeigte, dessen Gewicht kaum ½ Gran war. Darauf nahm ich 2 Gran von den mehrerwähnten 63½ Gran, zerrieb sie in einem Glasmörser mit einem Tropfen destillirten Wasser und demnächst mit 2 Gran weissen Zucker, wodurch ich einen beinahe durchsichtigen Honig erhielt, der durch Mischung mit destillirtem Wasser ein milchichtes Aussehen annahm, beim Filtriren aber einen halben Gran auf dem Filtrum zurückließ, und auch nicht so milchicht als in den beiden ersten Versuchen hindurch lief.

Hieraus ist es klar, daß die 63½ Gran Bodensatz nicht reine Andronie waren, sondern einen Theil Kieselerde enthielten.

Zu dem zweiten Drittheil B. wurden tropfenweise 7 Loth destillirter Essig, ohne Verdünnung mit Wasser, gethan, wodurch die Mischung erst nach acht Stunden

trübe wurde, und nicht eher als nach 24 Stunden etwas Bodensatz zeigte, der davon getrennt und mit destillirtem Wasser ausgewaschen wurde. In getrocknetem Zustande belief sich dessen Gewicht auf 20 Gran, welche vor den vorhinerwähnten verschiedenerlei Bodensätzen durch ihre Weiße sich auszeichneten. Nach Verlauf von 2 Tagen noch wieder zugesetzte 2 Loth destillirter Essig bewirkten erst den Tag darauf einen Bodensatz von 16 Gran, und durch völlige Sättigung wurden noch 2 Gran erhalten; beide hatten dieselbe ausgezeichnet weiße Farbe, als der erste Niederschlag. Um nun zu erfahren, in wie weit jene 38 Gran Bodensatz den Eigenschaften der Andronie entsprächen, wurden 2 Gran davon mit 1 Quentchen weißer konzentrirter Schwefelsäure, welche 10° + Reaum. Temperatur hatte, übergossen. Nach 15 Minuten waren die zugesetzten 2 Gran gänzlich aufgelöst und die Schwefelsäure war ein wenig bräunlich geworden. In dieser löste ich bei einer erhöhten Temperatur von 40 Graden Reaum. 2 Gran rostfreie Eisenfeilspäne auf, und setzte darnächst eine kaustische Pottaschenlauge dazu, wobei sich nicht die geringste Spur eines Bodensatzes zeigte.

Von jenen 38 Gran Bodensatz wurden 2 Gran auf dieselbe Weise, als im ersten Versuche mit Zucker behandelt, und diese gaben auch eben solche Resultate als jene. Diese 38 Gran Bodensatz sind also reine Andronie gewesen.

Zu dem letzten Drittheil C. goß man, wie beim vorigen Versuche, tropfenweise 4 Loth sehr verdünnte Phosphorsäure hinzu, welche durch Verbrennung von 1

Quentchen Phosphor unter einer mit atmosphärischen Luft angefüllten, und mit Wasser gesperrten Glasglocke gewonnen war. Hierdurch erhielt man nach zehn Stunden einen Bodensatz, welcher ausgewaschen und getrocknet 17 Gran wog. Er besaß zugleich eine röthliche Farbe. Nachdem die Phosphorsäure zur Alkaliauflösung gegossen war, bemerkte man etwas nachher einen ammoniakalischen Geruch, der auch nachdem die Mischung acht Tage in einem wohlzugedeckten Glasgeschirre gestanden hatte, sich zu erkennen gab. Durch Hinzugießung von 4 Loth Phosphorsäure, durch die Verbrennung von 2 Quentchen Phosphor erhalten, wurden 41 Gran Bodensatz, von gleicher Farbe als jene 17 Gran, abgesondert.

Von diesen obgedachten 58 Gran Bodensatz wurden zwei mit 1 Quentchen konzentrirter weißen Schwefelsäure von + 10° Reaum. übergossen. Nach einer Viertelstunde waren beide Grane in der Schwefelsäure rein aufgelöset und diese hatte sich braun gefärbt. Hierin wurden unter einer erhöhten Temperatur von 40 Graden 2 Gran rostfreie Eisenfeilspäne aufgelöst; hinzugesetzte kaustische Kalilauge bewirkte keinen Niederschlag.

Zwei Gran von diesen letztgenannten 58 Gran Bodensatz, behandelt mit Zucker, eben so wie die beiden ersten Gran im ersten Versuche, gaben auch das nemliche Resultat als jene.

Hieraus erhellet, daß die 58 Gran Bodensatz reine Andronie gewesen sind.

Der Erfolg dieser Versuche lehrt nun:

1) daß der in allen Versuchen gewonnene Bodensatz mehr oder weniger reine Andronie gewesen ist;
2) daß die andronisirte Schwefelsäure das aufgelöste Eisen, wenn ein kaustisches Kali hinzugesetzt wird, nicht fallen läßt, und daß die Schwefelsäure dadurch die von Winterl behauptete metallophilische Eigenschaft bekommen hat;
3) daß die verschiedenen Säuren eine verschiedenfarbige Andronie geben;
4) daß die in diesem Versuch gewonnene reine Andronie mit Zucker und Wasser eine milchichte Flüssigkeit gebe, welche durch hinzugesetzten Essig eine käsichte Masse wurde.

23.

Beiträge zur Pflanzenchemie.

I. Analyse des Hanfsamens

von

C. F. Buchholz.

1. Scheidung des Oels. Sechzehn Unzen reiner wohlausgesuchter Hanfsamen gaben durch Zerquetschen in einem blanken eisernen Mörser eine breiige Masse, die in einem leinenen Beutel (in welchem, damit er sich voll

Oel ziehen mögte, vorher schon 4 Unzen ausgepreßt worden) zwischen mäßig erwärmten eisernen Platten ausgepreßt wurden. Der Rückstand wurde wieder gepülvert und nochmals in demselben Beutel möglichst scharf ausgepreßt. Es wurde dadurch das erste mal 2 Unzen ½ Drachme und das andere mal ½ Drachme fettes Oel erhalten. Der leicht zu pülvernde Rückstand betrug 13 Unzen 2 Drachmen, wonach 2 Drachmen theils durch Zerstreuung, theils durch während der Arbeit verdunstetes Wasser, verloren gegangen sind.

2. Beschaffenheit des Oels: es besaß eine grünlich gelbe Farbe, einen milden Geschmack und schwachen eigenthümlichen Hanfgeruch. Nach sechswöchentlichem Aussetzen an die Luft und Sonne verlor es seine grünliche Schattirung und erschien gelb, mit einem kaum merklichen Stich ins Bräunliche; weiter war es sonst nicht verändert.

Absoluter Alkohol nahm in mitteler Temperatur bei anhaltendem Schütteln in 200 Gran 6½ Gran, also ungefähr $\frac{1}{30}$, davon auf; in der Siedhitze hingegen geschah die Verbindung in jedem Verhältniß. Waren auf 2 Theile Alkohol ungefähr 1 bis 2 Theile Oel gekommen, so wurde die Auflösung, sobald man sie vom Feuer entfernte, schnell trübe, was langsamer erfolgte, wenn das Oel gegen den Alkohol die Oberhand hatte.

3. Untersuchung des ausgepreßten Rückstandes. a). Die Hälfte desselben wurde im silbernen Kessel mit 6 Pfund destillirtem Wasser auf 2 Pfund eingekocht, dann kolirt und diese Operation mit dem auf

dem Seihetuch gebliebenen noch zwey mal mit 4 Pfund Wasser wiederholt. Sämmtliche Absüde von gelblich milchiger Farbe lieferten durch Verdunsten 1 Unze eines trocknen leberbraunen schleimigen Extracts, dessen Geschmack gekauten dürren gelben Erbsen sehr ähnlich war und beim Abdampfen auch einen ihnen sehr ähnlichen Geruch gab. Während des Auskochens, des Abdunstens der Absude und dem gänzlichen Eindicken sonderte sich noch Oel ab, welches zusammen 3½ Drachmen betrug und ½ Drachme kann man noch als verschmiert rechnen, so daß die ganze Menge Oel von 16 Unzen Hanfsamen 3 Unzen ½ Drachme betrug.

b) Bei dem Zerrühren des ausgepreßten Rückstandes in dem zur Auskochung bestimmten Wasser hatte ich eine Milch sich bilden sehen, die bei der nachherigen Erhitzung gerann. Dies führte mich auf einen andern Untersuchungsweg. Es wurde dazu die andere Hälfte des gedachten Rückstandes unter fortwährendem Reiben nach und nach mit 4 Pfund destillirtem Wasser ausgewaschen, wodurch eine gesättigte graulich weiße, etwas gelbliche, Emulsion entstand, die durch ruhiges Hinstellen, Koliren ꝛc. von allen schaligen und hülsigen Theilen befreit und darauf im silbernen Kessel eine Viertelstunde im Sieden erhalten wurde. Sie wurde dadurch schnell zersetzt und in eine käseartige Substanz und eine schwach milchige, nach dem Koliren aber ganz klar erscheinende Flüssigkeit geschieden. Erstere war weißgrau, locker und schwammig, und betrug nach dem Auspressen und Trocknen 2 Unzen 7 Drachmen, wovon aber ½ Unze für Oel zu rechnen ist,

was bei diesem Verfahren dabei blieb und wovon die Masse, die getrocknet dunkelgrau ins Gelbliche fallend und von ziemlichen Zusammenhang war, einen öligen Geschmack hatte.

c) Die von jener gewonnenen Substanz befreiete Flüssigkeit lieferte durch Eindicken 3 Drachmen eines hell gelbbraunen ziemlich süß schmeckenden Extracts, welches größtentheils von der Natur des Scheimzuckers zu seyn schien.

d) Die zerkleinerten Hülsen und Schalen von 16 Unzen Hanfsamen betrugen 6 Unzen 1 Drachme. Sie wurden in einem mit Helm und Vorlage versehenen Kolben mit 48 Unzen Alkohol zwölf Stunden digerirt und darunter drei Stunden in gelindem Sieden erhalten, dann ausgepreßt, die filtrirte Flüssigkeit destillirt, und mit dem Destillat die Ausziehung des Rückstandes noch einmal wiederholt. Diese zweite, nur schwach gefärbte, Tinctur wurde zu dem von der ersten Destillation in der Retorte gebliebenen Rückstande gethan und der Alkohol abgezogen. Es blieb in der kleinen Menge Phlegma eine pulverige hellbraune Masse auf dem Boden der Retorte zurück, die in ein silbernes Pfännchen gespült und durch Verdunsten zur Trockne als ein dunkelbraunes Harz dargestellt wurde, welches 1½ Drachmen wog, erwärmt leicht flüssig wurde, in der Kälte aber spröde und zu einem hellbraunen Pulver zerreibbar war.

e) Das aus 16 Unzen, vom Oel befreiten, Hanfsamen auf die in a. angegebene Weise bereitete Extract, 1 Unze 5½ Drachme an Gewicht, welches in 2 Unzen

Wasser

Wasser wieder aufgelöst und dadurch zur dünnen Syrupsdicke gebracht worden; wurde mit 12 Unzen Alkohol versetzt, die Auflösung von dem Satze durch ein Filter geschieden und letzterer noch mit 4 Unzen Alkohol ausgewaschen. Die spirituöse Flüssigkeit wurde bis zur Syrupsdicke abgezogen und der syrupsdicke Rückstand nochmals auf vorige Art mit 12 Unzen Alkohol behandelt. Die von dem niedergeschlagenen Extract befreite Flüssigkeit hinterließ durch abermaliges Abziehen und Verdunsten bis zur Trockne, wobei sich ein eigener, fast urinartiger Geruch verbreitete, 2½ Drachme eines dunkel rothbraunen Rückstandes, der von zäher Consistenz war, erwärmt sich in Fäden ziehen ließ und gleich einem dicken Syrup floß, süßlich bitter und sehr schwach salzig schmeckte, die Feuchtigkeit aus der Luft anzog, im Wasser aufgelöst, das Lackmuspapier stark röthete, und in gewöhnlichem Alkohol bis zum fünften Theil auflöslich war, so daß also auf den zuckerigen Seifenstoff 2 Drachmen kommen. Durch das wiederholte Abdampfen war sein anfänglicher süßer Geschmack sehr vermindert worden. Während des Verdünnens des geistigen Extracts hatten sich noch 33 Gran Harz abgesondert, welches sich wie das in d) erhaltene verhielt. Der unaufgelöst gebliebene gummigschleimige Extractivstoff war leberbraun, schmeckte nicht merklich süß, mehlartig, gekauten Erbsen nicht unähnlich, dabei etwas scharf, und hatte einen eigenen, schwachen, erbsenartigen Geruch.

4. **Versuche mit der geronnenen eiweißartigen Substanz.** a) ½ Unze davon wurde mit 3

Unzen Aetzlauge, welche die Hälfte ätzendes Kali enthielt, und noch mit gleich viel Wasser verdünnt worden, auf zwei Mal unter Ersatz des Verdunstenden gekocht, wodurch es bis auf 40 Gran eines schweren, graulichbraunen, hornartigen Rückstandes, der aus Faserstoff zu bestehen schien, aufgelöst wurde. Die Auflösung war schleimig, hellgelbbraun und ließ bei der Sättigung mit Salzsäure einen leichten blaßgelben Niederschlag fallen, der gesammelt, ausgesüßt und getrocknet 40 Gran betrug, grünlich braun aussah und, wie das Filter, von Oel durchdrungen war. Dem angezeigten Gewicht nach, muß also ein großer Theil dieser Substanz durch die Behandlung mit Kali zersetzt und in Wasser auflöslich geworden seyn [2].

b) 600 Gran derselben Substanz wurden in einer pneumatischen Vorrichtung der Destillation bei allmählig bis zum Glühen der Retorte verstärktem Feuer ausgesetzt. Es ging zuerst eine ganz klare, nachher weißlich trübe Flüssigkeit über, der ein hell gelbbraunes, immer dunkler und dicklicher werdendes Oel folgte; dabei wurde Gas erhalten, welches nach Abzug der in den Gefäßen befindlichen Luft 80 Unzenmaße betrug. In der Retorte blieb eine schwarzgraue, wie Eisen glänzende, Kohle zurück, die 155 Gran, also etwas über $\frac{1}{4}$, betrug.

Das Destillat betrug 400 Gran, wovon sich 240 Gran Oel absondern ließen, welches im Geruch völlig dem Knochenöl glich. Aetzlauge entwickelte daraus viel Am-

2) Vergl. Proust in diesem Journal. Bd. 1. S. 502. 503. G.

monium und bildete damit eine in Wasser auflösliche Seife, wie das Oel aus dem Sem. Lycopodii. Der wässerige Theil des Destillats war bräunlichgelb, roch durchdringend nach Ammonium, und brauchte zur Sättigung, die unter Aufbrausen geschah 1½ Drachme rauchende Salzsäure von 1,120 spec. Gewichte [3]).

Von dem Gas wurde durch Schütteln mit Kalkmilch der vierte Theil absorbirt und das übrig gebliebene verhielt sich als Kohlenwasserstoffgas. Da die Flüssigkeiten mit der rückständigen Kohle 555 Gr. wogen, so werden die an den verwandten 600 Gr. fehlenden 45 als zur Bildung dieser Gasarten verwandt gerechnet werden können.

5. Destillation des Hanfsamenöls. Da der in 4. b) angewandte eiweißartige Stoff nach 3. b) eine beträchtliche Menge Oel enthielt, so untersuchte ich in dieser Hinsicht auch des letztern Verhalten in der Destillation, um den etwaigen Antheil desselben an den vorhin erhaltenen Resultaten kennen zu lernen. Zu Anfange gingen einige Tropfen heller wässeriger Flüssigkeit über, worauf ein bränlichgelbes, immer dunkler und zuletzt braun und zähe werdendes, Oel folgte. Das sämtliche Destillat betrug, von 1 Unze Oel, 7 Drachmen, wovon 6 Dr. in brenzlichem Oel und 1 in wässeriger Flüssigkeit bestand. Ersteres hatte eine bräunlichgelbe, ins Grüne changirende Farbe, stieß einen durchdringend beißenden,

3) Vergl. Proust in diesem Journal Bd. 1. S. 499. Anm. G.

die Augen bis zu Thränen reizenden Dunst aus und besaß einen beißenden Geschmack; es war im Alkohol etwas auflöslich; ebenfalls in Aetzlauge, ohne aber dabei eine Spur von Ammonium auszugeben. Die wässerige Flüssigkeit schmeckte stark sauer und enthielt viel Essigsäure; Aetzlauge zeigte darin ebenfalls keine Spur von Ammonium an [4]).

6. Weitere Untersuchung der in 4. b) erhaltenen Kohle. a) Im hessischen Schmelztiegel eingeäschert, welches binnen zwei Stunden erfolgte, gab sie 40 Gran grauweiße lockere Asche. Destillirtes Wasser zog daraus nichts aus: man konnte darin durch Reagentien keine Spur von Kali, Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure entdecken. Durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure löste sie sich ohne das mindeste Aufbrausen bis auf zwei Gran auf, die, durch Sieden mit concentrirter Schwefelsäure und nachherige Fällung mit Ammonium, in einige Flocken Thonerde und zum übrigen Theil Kieselerde zerlegt wurden. Aus jener salzsauren Auflösung fällte Ammonium einen schön weißen, flockigen, nicht aufgequollenen Niederschlag, der mit Aetzlauge behandelt wurde, die aber nachher keinen erdigen Gehalt aus sich scheiden ließ. Der Niederschlag hatte durch die Behandlung sein weißes flockiges Ansehen verloren; geglühet betrug er nur 16 Gran, war röthlich weiß und zeigte bei einer weitern oberflächlichen Untersuchung Eisen und etwas

4) Vergleiche Proust in diesem Journal Bd. 1. S. 387 bis 388. G.

Kalk mit Phosphorsäure verbunden. Der erlittene Verlust von 24 Gr. deutete auf eine noch aufgelöst gebliebene Substanz, die aber, wegen des Verlustes der Flüssigkeit, nicht ausgemittelt werden konnte. Vielleicht war Phosphorsäure ausgezogen worden.

b) Es wurde daher zu einer genauern Untersuchung aufs Neue der aus 16 Unzen Hanfsamen, auf die in 3. b. angegebene Art, dargestellte Eiweißstoff eingeäschert. Es wurden 172 Gr. weißgrauer, etwas zusammen gesinterter, Asche erhalten, welche nach dem Feinreiben, mit Wasser gekocht an dasselbe nichts Salziges abgab.

α) Sie wurde daher wiederholt mit verdünnter Salpetersäure gekocht. Es blieb ein körniger graulich weißer Rückstand, der geglühet 7 Gr. wog und durch concentrirte Salzsäure sich als ein Gemenge von phosphorsaurem Eisen, etwas wenigem Manganesoxyd und noch weniger Kieselerde zeigte.

β) Die salpetersaure Auflösung α. wurde durch Ammonium gefällt und dadurch ein schön weißer, ziemlich lockerer Niederschlag erhalten, der ausgesüßt und geglüht 119 Gr. wog, (wozu noch 6 Gran am Filter hängengebliebenes zu rechnen sind,) jetzt gelblichweiß aussah und ziemlich zusammenhängend erschien.

γ) Die salzige Flüssigkeit von β. wurde zur Trockne abgedampft und der Rückstand in einem Porcellainschälchen glühend geschmolzen. Es blieben 36 Gr. einer violet gefärbten Salzmasse, die sich in Wasser auflöste, bis auf 6 Gran eines weißen Rückstandes, der in erwärmter Salzsäure auflöslich war und sich wie phosphorsaures

Eisen verhielt. Jene wässerige Auflösung schmeckte gelinde salzig, ein wenig metallisch und verhielt sich wie eine Auflösung eines phosphorsauren Salzes, indem schwefelsaures Eisen, salpetersaures Quecksilber und essigsaurer Kalk Niederschläge bildeten, die sich durch zugesetzte Salpetersäure vollkommen wieder auflösten; salzsaurer Baryt und salpetersaures Silber bewirkten auch Niederschläge, die sich aber ebenfalls gänzlich in Salpetersäure auflösten, wodurch sich die Abwesenheit von Salzsäure und Schwefelsäure ergab. Ammonium und blausaures Kali bewirkten keinen Niederschlag in der Auflösung, gewasserstofftes Schwefelammonium aber einen schwarzbraunen, der sich wie hydrothionsaures Eisen verhielt. Der Rest der Auflösung wurde durch essigsauren Kalk zerlegt, die abfiltrirte Flüssigkeit verdunstet und das erhaltene essigsaure Salz verbrannt. Das erhaltene Alkali mit Salpetersäure neutralisirt schoß gänzlich zu spießigen Krystallen an, zum Beweise, daß die erhaltenen 30 Gran phosphorsaures Salz, phosphorsaures Kali gewesen waren.

δ) Der Niederschlag in β. wurde, feingerieben, mit einem Gemisch aus ½ Unze Aetzlauge, 1 Unze kohlensaurer Kalilauge und 2 Unzen Wasser unter beständigem Umrühren fast bis zur Trockne eingedickt, dann mit 6 Unzen Wasser aufgeweicht und auf ein Filter gebracht. Ausgewaschen und getrocknet wog er 82 Gr. und schwach geglühet 68 Gran, in welchem Zustande er röthlichweiß aussah. Er löste sich unter Aufbrausen und Entwickelung oxydirtsalzsaurer Dämpfe in Salzsäure auf, bis auf einige Flocken, die geglühet 1½ Gran betrugen und sich wie Kieselerde verhielten.

ε) Die salzsaure Auflösung von β. wurde durch Ammonium zerlegt, welches einen Niederschlag bewirkte, der geglühet braunröthlichweiß, hier und da bräunlichroth aussah und geglühet $40\frac{1}{2}$ Gr. wog.

ζ. Die Flüssigkeiten von dem Niederschlage ε. wurden mit kleesaurem Kali versetzt, das einen Niederschlag bewirkte, der geglühet $5\frac{2}{3}$ Gr. Kalk gab.

η) Die Flüssigkeiten von ζ. wurden nun kochend mit kohlensaurem Natron gefället, das einen Niederschlag bewirkte, der ausgesüßt und eine halbe Stunde geglühet 20 Gran betrug, sich bis auf 2 Gran Manganesoxyd und einer Spur Gyps in Schwefelsäure auflöste und aus dieser Auflösung gänzlich zu Bittersalz anschoß.

ϑ) Es wurde jetzt der Niederschlag von ε. in Untersuchung genommen. In drei Theile getheilt wurde er mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure behandelt: erstere beide lösten ihn auf, ohne etwas zurückzulassen, wie ich in Hinsicht auf Manganesoxyd, welches dem phosphorsauren Eisen beigemischt seyn könnte, erwartete; letztere, ohne oxydirte Salzsäure zu entwickeln, so daß das genannte Oxyd darin also gar nicht, oder nur mit geringer Oxydation vorhanden seyn konnte. Die dreierlei Auflösungen wurden nun zusammengemischt, mit 12 Unzen Wasser verdünnt und abwechselnd mit Schwefelammonium und Aetzammonium versetzt, so lange als noch ein Niederschlag erfolgte, der nachher ausgesüßt und mit sammt dem Filter verbrannt wurde. Es blieb ein reichlich 30 Gran wiegender Rückstand von blaßröthlicher Farbe, der sich mit bräunlichgelber Farbe in er-

wärmter Salzsäure auflöste, ohne dabei oxydirte Salzsäure zu entwickeln. Die Auflösung wurde nun in drei Theile getheilt: die eine Portion wurde so lange mit blausaurem Kali versetzt, als noch ein blauer Niederschlag erschien, worauf aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit, ätzendes Ammonium noch einen weißen von phosphorsaurem Eisen fällete; die andere Portion wurde mit bernsteinsaurem Ammonium versetzt, welches aber nichts daraus fällete; die dritte endlich wurde mit 2 Drachmen Salpeter eingedickt und geglüht, wodurch aber nichts dem mineralischen Chamäleon ähnliches erhalten wurde. Hieraus erhellet nun, daß jener Rückstand kein Manganesoxyd enthielt, sondern phosphorsaures Eisen mit dem Minimum von Säure war und daß demnach auch durch Fällung mit schwefelwasserstofftem Ammonium keine vollständige Abscheidung der Phosphorsäure hatte bewirkt werden können. Die Analyse der Aschen und anderer Gemische, die phosphorsaures Eisen enthalten, erscheint dadurch als sehr schwierig, indem unsere bisherigen Hülfsmittel, besonders wenn das Eisen darin sich im Zustande des Oxyduls befindet, sich hier unzulänglich zeigen. Weniger schwierig scheint die Zerlegung des höchstoxydirten phosphorsauren Eisens durch Behandlung mit ätzenden Alkalien zu seyn; wenigstens verwandeln diese seine Farbe schnell ins Braunrothe.

Die alkalische Flüssigkeit von der Behandlung des Niederschlages in β. wurde, nach Neutralisirung mit Salpetersäure, durch kaltbereitetes salpetersaures Quecksilber gefället, wodurch ein Niederschlag von $5\frac{1}{3}$ Drachme er-

halten wurde, den ich, mit 2 Drachmen Kohlenpulver gemengt, in einer kleinen Retorte der Destillation aussetzte. Die Retorte hatte schon fast zwei Stunden beinahe weiß geglühet, und kaum hatte sich ein schwacher Phosphorgeruch gezeigt, geschweige daß Phosphor selbst aufgestiegen wäre, obgleich das Quecksilber schon bei anfangendem Glühen übergegangen war. Dagegen fand ich nach unterbrochener Arbeit die Retorte ganz von Phosphorsäure durchdrungen und, so weit solche geglühet, trübe, mürbe und durch und durch blasig; der kohlige Rückstand gab, ausgelaugt, noch Phosphorsäure. Was war hier die Ursache der mißlungenen Phosphorbildung? war vielleicht das Feuer von Anfang herein nicht stark genug, so daß die Säure auf das Glas wirkte, ehe die Kohle auf sie gewirkt haben konnte?

Aus der unter 6. b. erzählten Analyse ergiebt sich nun, daß die Asche des Eiweißstoffs des Hanfsamens aus den phosphorsauren Verbindungen des Eisens, Talkerde, Kali, Kalk und Manganes, in abnehmendem Verhältniß, wie sie hier auf einander folgen, gebildet sey.

7. Bei der großen Menge des phosphorsauren Eisens in der Asche, drängte sich mir die Frage auf, ob dasselbe schon in dem Eiweißstoff gebildet sey oder erst bei dem Verkohlen und Einäschern entstehe. Um hierüber etwas auszumitteln, wurden 100 Gran des gepülverten Eiweißstoffs mit 2 Unzen Salpetersäure von 1,180 spec. Gewicht bis auf den vierten Theil abgedampft, was unter Salpetergasentwickelung und dem Geruch nach Fett erfolgte; es war eine dem Ansehen nach gleichförmige gelbe,

unmerklich trübe Auflösung entstanden. Auf den Zusatz von 2 Unzen Wasser wurde sie milchweiß, es kam eine salbenartige Masse auf die Oberfläche und einige weiße Flocken fielen zu Boden; auf ein Filter gebracht lief eine zitronengelbe Flüssigkeit ab und es blieben darauf gegen 40 Gran eines grünlichgelben Fettes von steifer Salbenconsistenz zurück. Jene Flüssigkeit wurde erstens durch blausaures Kali nicht verändert, selbst nach dem Neutralisiren mit Ammonium nicht; zweitens mit schwefelwasserstoffem Ammonium entstand ein gelblichweißer Niederschlag, zwischen welchem wenige gräuliche Flocken schwammen; drittens durch Ammonium sonderten sich einige weiße, dem Ansehen nach fettige Flocken ab.

Der ganze Rest der Flüssigkeit wurde durch Ammonium gesättigt, und dadurch 4 Gran eines weißgrauen Niederschlages erhalten, der geglühet 1½ Gran zurückließ, die sich bei Behandlung mit Salzsäure und Fällung mit blausaurem Kali als eisenhaltiges Kohliges zu erkennen gaben. Die abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit sah granatroth aus, und gab mit essigsaurem Kalk und schwefelsaurem Eisen, beträchtliche Niederschläge, die sich bis auf etwas, so öliger Natur zu seyn schien, in Salzsäure wieder auflösten.

Es scheint sich nun wohl aus dieser Untersuchung die Gegenwart von etwas Eisen und Phosphorsäure zu ergeben, indessen ist die Menge, besonders des erstern, gegen die auf dem in 6. b. angegebenen Wege erhaltene, zu gering, um über die völlige Bildung des phosphorsauren Eisens in dem Eiweißstoff, vor dem Einäschern mit

Sicherheit entscheiden zu können; und es sind deshalb noch andere Versuche mit größern Mengen anzustellen. Doch würde jene Frage, wenn auch größere Mengen von phosphorsaurem Eisen dargestellt würden, wegen der Einwirkung der Salpetersäure noch immer zweifelhaft bleiben [5].

Der vorgehenden Analyse zu Folge enthält nun der Hanfsamen an nähern Bestandtheilen in 16 Unzen:

Fettes Oel 3. a.	3 Unz.	— Drachme	30 Gr.
Eiweißstoff 3. b.	3 —	7 —	40 —
Faserstoff 4. a.	—	6 —	20 —
Hülsige u. schalige Theile 3. d.	6 —	1 —	— —
Harz 4. d. e.	—	2 —	3 —
Schleimzucker und Seifenstoff 4. e.	—	2 —	— —
Gummigschleimiges Extract 4. e.	1	3 —	30 —
	15 Unz.	7 Drachme	3 Gr.

Aus den vorhin angeführten Versuchen ergiebt sich auch, daß die bisherige Theorie von der Bildung der sogenannten Emulsionen, die man durch das Abreiben der öligen Samen mit Wasser erhält, nicht als richtig angesehen werden könne, und daß ihre Entstehung wohl größtentheils der innigen Vereinigung des Eiweißstoffes mit dem Oel und nicht der des schleimigen oder gummigen

5) Vergleiche Proust in diesem Journal. Bd. 1. S. 504.
G.

Theils mit letzterm zuzuschreiben ist, wie denn bereits Proust gefunden hat, daß die Mandelmilch den thierischen Käse (Eiweißstoff) mit dem Oel verbunden enthalte [6].

II. Versuche und Beobachtungen über die physischen Eigenschaften des Milchsaftes einheimischer Pflanzen und seine Aehnlichkeit mit dem Cautschouk.

Von Joachim Carradori.

Übersetzt [7] von A. F. Gehlen.

Die Aehnlichkeit, die zwischen dem Milchsafte, von welchem das Cautschouk kommt und dem Milchsaft unserer einheimischen Pflanzen Statt findet, hat zu der Frage Veranlassung gegeben [8], ob man jene Substanz auch aus den Milchsäften der letztern erhalten könne. Diese Frage erregte meine Neugierde und ich übernahm die

6) Siehe dieses Journal. Bd. 1. S. 499. G.

7) Esperienze ed osservazioni sopra le proprietà fisiche delle pianti nostrali e sopra la loro simiglianza con la gomma o resina elastica; in den Memorie di Matematica et di Fisica della Società Italiana delle scienze. T. XI. 1804 4. P. 62 — 74.

8) Rapport général de la Société Philomatique T. 1. und Fourcroy système des connaissances chimiques. T. VIII. P. 42.

Untersuchung; allein ich fand, daß, ungeachtet der Saft, aus welchem das Cautschouk gewonnen wird und der Milchsaft unserer Pflanzen ähnliche physische Eigenschaften haben, doch das Product aus letztern, obwohl dem Cautschouk ähnlich, nicht die Beschaffenheit erhalte, die zu dem Behufe, zu welchem das Cautschouk so sehr gesucht wird, unumgänglich nöthig sind.

Ich werde hier in der Kürze die vergleichende Beschreibung der Eigenschaften des Milchsafts unserer Pflanzen und dessen, von welchem das Cautschouk kommt, geben, theils damit man die Natur dieser einheimischen Erzeugnisse, welche ich für bis jetzt noch nicht fleißig untersucht halte, kennen lerne, theils damit diejenigen, die irgend ein Project über letztere hegen, sich aus meinen Versuchen unterrichten mögen.

Füllt man den Saft, von welchem das Cautschouk eine ausgeschiedene Gerinnung ist (und bekanntlich aus der Jatropha elastica und mehreren andern Species der Jatropha und noch einigen andern Pflanzen des nördlichen und südlichen Amerika und einiger Inseln erhalten wird), auf Bouteillen und verschließt sie nachher luftdicht, so bleibt er flüssig. Mit dieser Vorsicht erhielt vor einigen Jahren Fourcroy zwei volle Flaschen, eine von der Insel Bourbon und die andere von Cayenne, wodurch er Gelegenheit bekam, zuerst über denselben nachstehende Beobachtungen zu machen [9]).

Beim Oeffnen der Flasche verbreitete sich ein stinkender Geruch, wie nach Schwefelwasserstoffgas, der Saft

9) Annales de Chimie. Tome XI. P. 225 etc. 1791.

war beinah vollkommen flüssig, weiß und undurchsichtig wie Milch, außer einer Portion, die im obern Theil der Bouteille geronnen, in Cautschouk umgeändert und nach derselben geformt war, zum Beweise, daß das Geronnene da entstand, wo die Flüssigkeit mit der Luft hatte in Gemeinschaft kommen können.

Etwas von diesem Milchsafte, ein wenig erwärmt, auf ein flaches Gefäß gegossen und der freien Luft ausgesetzt, verdickte sich auf der Oberfläche und bildete eine Haut von Cautschouk. Auf einer andern, unter eine mit Luft gefüllte und über Quecksilber stehende Glasglocke gebrachte Portion desselben bildete sich ein ähnliches Häutchen von Cautschouk und es war etwas Sauerstoff absorbirt.

Die Säuren und vorzüglich die oxydirte Salzsäure bewirken das Gerinnen des Safts auf dieselbe Art schnell, wie es an der Luft langsam geschieht. Die Alkalien wirken umgekehrt: sie verhindern nemlich das Coaguliren des Safts und erhalten ihn flüssig.

Der Rückstand des Milchsaftes, aus dem das vermöge der Luft gebildete Cautschouk sich abgesondert hatte, hatte sein milchiges Ansehen verloren, war durchsichtig geworden und besaß einen sauersüßen Geschmack.

Näher betrachtet war der in der Flasche gefundene verdickte und in Cautschouk verwandelte Saft sehr weiß und hatte alle Eigenschaften des im Handel vorkommenden, verlor aber der Luft ausgesetzt schnell seine weiße Farbe, indem er zuerst gelb und dann braun wurde.

Aus diesen Beobachtungen zieht nun Fourcroy folgende Schlüsse: 1) daß das Cautschouk aus der Flüssigkeit, in der es sich auflöst oder schwebend befindet, durch bloße Berührung von der Luft sich ausscheide; 2) daß die Verbindung mit dem Sauerstoff der Grund dieser Absonderung oder Gerinnung sey, 3) daß das Cautschouk im Anfange sehr weiß sey und seine Farbe bloß durch den Einfluß der Luft ändere.

Fast dieselben, und einige andere, Beobachtungen hat neulich Vincenz Cervantes, Professor der Botanik in Mexico gemacht, die beinahe gleiche Resultate gaben.

Er bemerkte noch, daß das Cautschouk seine dunkle Farbe an der Luft erhalte, vorzüglich aber bei Mitwirkung des Sonnenlichts, indem das vermittelst Säuren aus dem Milchsafte niedergeschlagene Cautschouk weißlich sey und es auch so lange bleibe, als es nicht der Luft und der Sonne ausgesetzt ist, wovor man es durch Untertauchen unter Wasser bewahren könne. Sobald aber die Luft dasselbe berühre, fange es erst an, graulich und nachher braun oder schwärzlich zu werden.

In einer luftdicht verschlossenen Flasche bleibe der Milchsaft der Jatropha flüssig, sobald aber Luft hineindringe, finde man einige Zeit nachher den harzigen Theil verdickt, erhärtet und von der wässerigen Flüssigkeit abgesondert, woraus erhelle, daß das genannte Harz darin, wie Fourcroy sagt, aufgelöst oder schwebend sey, und daß der Milchsaft einer Pflanzenemulsion ähnele, welches sich durch das fette und seifenhafte Anfühlen bestätige,

wenn man einige Tropfen mit einem Finger in der flachen Hand reibt.

Sammele man ferner diesen Saft in einem offenen Gefäße und lasse ihn der Luft ausgesetzt, so erfolge die Zerlegung viel schneller, der harzige Theil verbinde sich mit dem Sauerstoffe, gerinne und sondere sich dadurch vom wässerigen Theile auf die Oberfläche ab und dieses sey nun das Cautschouk.

Alle concentrirte Säuren, und vorzüglich die oxydirte Salzsäure wirkten auf den oftenwähnten Saft, zersetzten ihn und sonderten den harzigen Theil in fester Form ab; letztere Säure coagulire ihn schnell in eine Masse, so als wenn er an der Luft von selbst gerinnt; die Salpetersäure scheide ihn in rothen Flocken ab, oder als ein gelbes, in Wasser unauflösliches Pulver. Die übrigen Säuren äußerten eine geringere Wirksamkeit darauf.

Die Alkalien hätten nicht uneingeschränkt, wie Fourcroy versichert, die Eigenschaft, den Saft flüssig zu erhalten. Sie erhielten ihn zwar einige Tage so, verhinderten aber nicht, daß er sich am Ende doch coagulire; bloß die verdünnten mineralischen Säuren erhielten ihn längere Zeit durch flüssig.

Der Alkohol lasse sich mit dem Saft mengen, löse ihn aber nicht auf. Lasse man das Gemenge ruhig stehen, so komme der Alkohol auf die Oberfläche, der Saft aber bleibe am Boden. Werde jener nachher abgegossen, so coagulire der harzige Theil, ohne verändert zu seyn.

Die ätherischen Oele löseten den harzigen Theil in einigen Tagen auf, die Mischung nehme die Consistenz

eines

eines durchsichtigen Schleims an und der wäßrige Theil scheide sich auf den Boden des Gefäßes ab. Der Schwefeläther coagulire den harzigen Theil schnell, hat man erstern aber, um ihn von aller Schwefelsäure zu befreien, gewaschen, so löst er ihn auf, statt ihn zum Gerinnen zu bringen, und giebt ihm die Konsistenz des Terpentins.

Um die Eigenschaften des Milchsaftes der einheimischen Pflanzen kennen zu lernen, unterwarf ich ihn einer ähnlichen Prüfung, und da unter den Bäumen der Feigenbaum und unter den Kräutern die Euphorbien am häufigsten sind, die ich mir also auch am leichtesten verschaffen konnte, so habe ich auch die nachfolgenden Versuche mit dem Safte von diesen angestellt.

Ich setzte eine Quantität vom Milchsaft der Feige in einem kleinen offenen Glasgefäße der Luft aus: er verdickte sich nach und nach. Diese Veränderung fing aber auf der Oberfläche an, die nemlich mit der Luft in Berührung ist, indem man auf der Oberfläche sich ein Häutchen bilden und das Unterstehende flüssig bleiben sieht. Dasselbe beobachtete ich an dem Safte der Euphorbie (Euphorbia Characias).

Hieraus erhellet, daß die Verdickung oder Gerinnung auch unserer einheimischen milchigen Pflanzensäfte durch Oxydation bewirkt wird, welches auch folgende Erfahrungen bestätigen.

Ich that eine Quantität des Saftes vom Feigenbaum und eine andere von der Euphorbie in kleine lang- und enghalsige Flaschen und stellte diese umgekehrt mit dem Halse in Oel, mit der Vorsicht, daß das Nieder-

die Augen bis zu Thränen reizenden Dunst aus und besaß einen beißenden Geschmack; es war im Alkohol etwas auflösslich; ebenfalls in Aetzlauge, ohne aber dabei eine Spur von Ammonium auszugeben. Die wässerige Flüssigkeit schmeckte stark sauer und enthielt viel Essigsäure; Aetzlauge zeigte darin ebenfalls keine Spur von Ammonium an [4]).

6. **Weitere Untersuchung der in 4. b) erhaltenen Kohle.** a) Im hessischen Schmelztiegel eingeäschert, welches binnen zwei Stunden erfolgte, gab sie 40 Gran grauweiße lockere Asche. Destillirtes Wasser zog daraus nichts aus: man konnte darin durch Reagentien keine Spur von Kali, Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure entdecken. Durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure löste sie sich ohne das mindeste Aufbrausen bis auf zwei Gran auf, die, durch Sieden mit concentrirter Schwefelsäure und nachherige Fällung mit Ammonium, in einige Flocken Thonerde und zum übrigen Theil Kieselerde zerlegt wurden. Aus jener salzsauren Auflösung fällte Ammonium einen schön weißen, flockigen, nicht aufgequollenen Niederschlag, der mit Aetzlauge behandelt wurde, die aber nachher keinen erdigen Gehalt aus sich scheiden ließ. Der Niederschlag hatte durch die Behandlung sein weißes flockiges Ansehen verloren; geglühet betrug er nur 16 Gran, war röthlich weiß und zeigte bei einer weitern oberflächlichen Untersuchung Eisen und etwas

4) Vergleiche Proust in diesem Journal Bd. 1. S. 387 bis 388. G.

Kalk mit Phosphorsäure verbunden. Der erlittene Verlust von 24 Gr. deutete auf eine noch aufgelöst gebliebene Substanz, die aber, wegen des Verlustes der Flüssigkeit, nicht ausgemittelt werden konnte. Vielleicht war Phosphorsäure ausgezogen worden.

b) Es wurde daher zu einer genauern Untersuchung aufs Neue der aus 16 Unzen Hanfsamen, auf die in 3. b. angegebene Art, dargestellte Eiweißstoff eingeäschert. Es wurden 172 Gr. weißgrauer, etwas zusammen gesinterter, Asche erhalten, welche nach dem Feinreiben, mit Wasser gekocht an dasselbe nichts Salziges abgab.

α) Sie wurde daher wiederholt mit verdünnter Salpetersäure gekocht. Es blieb ein körniger graulich weißer Rückstand, der geglühet 7 Gr. wog und durch concentrirte Salzsäure sich als ein Gemenge von phosphorsaurem Eisen, etwas wenigem Manganesoxyd und noch weniger Kieselerde zeigte.

β) Die salpetersaure Auflösung α. wurde durch Ammonium gefällt und dadurch ein schön weißer, ziemlich lockerer Niederschlag erhalten, der ausgesüßt und geglüht 119 Gr. wog, (wozu noch 6 Gran am Filter hängengebliebenes zu rechnen sind,) jetzt gelblichweiß aussah und ziemlich zusammenhängend erschien.

γ) Die salzige Flüssigkeit von β. wurde zur Trockne abgedampft und der Rückstand in einem Porcellainschälchen glühend geschmolzen. Es blieben 36 Gr. einer violet gefärbten Salzmasse, die sich in Wasser auflöste, bis auf 6 Gran eines weißen Rückstandes, der in erwärmter Salzsäure auflöslich war und sich wie phosphorsaures

Eisen verhielt. Jene wässerige Auflösung schmeckte gelinde salzig, ein wenig metallisch und verhielt sich wie eine Auflösung eines phosphorsauren Salzes, indem schwefelsaures Eisen, salpetersaures Quecksilber und essigsaurer Kalk Niederschläge bildeten, die sich durch zugesetzte Salpetersäure vollkommen wieder auflösten; salzsaurer Baryt und salpetersaures Silber bewirkten auch Niederschläge, die sich aber ebenfalls gänzlich in Salpetersäure auflösten, wodurch sich die Abwesenheit von Salzsäure und Schwefelsäure ergab. Ammonium und blausaures Kali bewirkten keinen Niederschlag in der Auflösung, gewasserstofftes Schwefelammonium aber einen schwarzbraunen, der sich wie hydrothionsaures Eisen verhielt. Der Rest der Auflösung wurde durch essigsauren Kalk zerlegt, die abfiltrirte Flüssigkeit verdunstet und das erhaltene essigsaure Salz verbrannt. Das erhaltene Alkali mit Salpetersäure neutralisirt schoß gänzlich zu spießigen Krystallen an, zum Beweise, daß die erhaltenen 30 Gran phosphorsaures Salz, phosphorsaures Kali gewesen waren.

δ) Der Niederschlag in ε. wurde, feingerieben, mit einem Gemisch aus ½ Unze Aetzlauge, 1 Unze kohlensaurer Kalilauge und 2 Unzen Wasser unter beständigem Umrühren fast bis zur Trockne eingedickt, dann mit 6 Unzen Wasser aufgeweicht und auf ein Filter gebracht. Ausgewaschen und getrocknet wog er 82 Gr. und schwach geglühet 68 Gran, in welchem Zustande er röthlichweiß aussah. Er löste sich unter Aufbrausen und Entwickelung oxydirtsalzsaurer Dämpfe in Salzsäure auf, bis auf einige Flocken, die geglühet 1½ Gran betrugen und sich wie Kieselerde verhielten.

ε) Die salzsaure Auflösung von β. wurde durch Ammonium zerlegt, welches einen Niederschlag bewirkte, der geglühet braunröthlichweiß, hier und da bräunlichroth aussah und geglühet $40\frac{1}{2}$ Gr. wog.

ζ. Die Flüssigkeiten von dem Niederschlage ε. wurden mit kleesaurem Kali versetzt, das einen Niederschlag bewirkte, der geglühet $5\frac{2}{3}$ Gr. Kalk gab.

η) Die Flüssigkeiten von ζ. wurden nun kochend mit kohlensaurem Natron gefället, das einen Niederschlag bewirkte, der ausgesüßt und eine halbe Stunde geglühet 20 Gran betrug, sich bis auf 2 Gran Manganesoxyd und einer Spur Gyps in Schwefelsäure auflöste und aus dieser Auflösung gänzlich zu Bittersalz anschoß.

ϑ) Es wurde jetzt der Niederschlag von ε. in Untersuchung genommen. In drei Theile getheilt wurde er mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure behandelt: erstere beide lösten ihn auf, ohne etwas zurückzulassen, wie ich in Hinsicht auf Manganesoxyd, welches dem phosphorsauren Eisen beigemischt seyn könnte, erwartete; letztere, ohne oxydirte Salzsäure zu entwickeln, so daß das genannte Oxyd darin also gar nicht, oder nur mit geringer Oxydation vorhanden seyn konnte. Die dreierlei Auflösungen wurden nun zusammengemischt, mit 12 Unzen Wasser verdünnt und abwechselnd mit Schwefelammonium und Aetzammonium versetzt, so lange als noch ein Niederschlag erfolgte, der nachher ausgesüßt und mit sammt dem Filter verbrannt wurde. Es blieb ein reichlich 30 Gran wiegender Rückstand von blaßröthlicher Farbe, der sich mit bräunlichgelber Farbe in er-

wärmter Salzsäure auflöste, ohne dabei oxydirte Salzsäure zu entwickeln. Die Auflösung wurde nun in drei Theile getheilt: die eine Portion wurde so lange mit blausaurem Kali versetzt, als noch ein blauer Niederschlag erschien, worauf aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit, ätzendes Ammonium noch einen weißen von phosphorsaurem Eisen fällete; die andere Portion wurde mit bernsteinsaurem Ammonium versetzt, welches aber nichts daraus fällete; die dritte endlich wurde mit 2 Drachmen Salpeter eingedickt und geglüht, wodurch aber nichts dem mineralischen Chamäleon ähnliches erhalten wurde. Hieraus erhellet nun, daß jener Rückstand kein Manganesoxyd enthielt, sondern phosphorsaures Eisen mit dem Minimum von Säure war und daß demnach auch durch Fällung mit schwefelwasserstofftem Ammonium keine vollständige Abscheidung der Phosphorsäure hatte bewirkt werden können. Die Analyse der Aschen und anderer Gemische, die phosphorsaures Eisen enthalten, erscheint dadurch als sehr schwierig, indem unsere bisherigen Hülfsmittel, besonders wenn das Eisen darin sich im Zustande des Oxyduls befindet, sich hier unzulänglich zeigen. Weniger schwierig scheint die Zerlegung des höchstoxydirten phosphorsauren Eisens durch Behandlung mit ätzenden Alkalien zu seyn; wenigstens verwandeln diese seine Farbe schnell ins Braunrothe.

Die alkalische Flüssigkeit von der Behandlung des Niederschlages in β. wurde, nach Neutralisirung mit Salpetersäure, durch kaltbereitetes salpetersaures Quecksilber gefället, wodurch ein Niederschlag von $5\frac{1}{2}$ Drachme er-

halten wurde, den ich, mit 2 Drachmen Kohlenpulver gemengt, in einer kleinen Retorte der Destillation aussetzte. Die Retorte hatte schon fast zwei Stunden beinahe weiß geglühet, und kaum hatte sich ein schwacher Phosphorgeruch gezeigt, geschweige daß Phosphor selbst aufgestiegen wäre, obgleich das Quecksilber schon bei anfangendem Glühen übergegangen war. Dagegen fand ich nach unterbrochener Arbeit die Retorte ganz von Phosphorsäure durchdrungen und, so weit solche geglühet, trübe, mürbe und durch und durch blasig; der kohlige Rückstand gab, ausgelaugt, noch Phosphorsäure. Was war hier die Ursache der mißlungenen Phosphorbildung? war vielleicht das Feuer von Anfang herein nicht stark genug, so daß die Säure auf das Glas wirkte, ehe die Kohle auf sie gewirkt haben konnte?

Aus der unter 6. b. erzählten Analyse ergiebt sich nun, daß die Asche des Eiweißstoffs des Hanfsamens aus den phosphorsauren Verbindungen des Eisens, Talkerde, Kali, Kalk und Manganes, in abnehmendem Verhältniß, wie sie hier auf einander folgen, gebildet sey.

7. Bei der großen Menge des phosphorsauren Eisens in der Asche, drängte sich mir die Frage auf, ob dasselbe schon in dem Eiweißstoff gebildet sey oder erst bei dem Verkohlen und Einäschern entstehe. Um hierüber etwas auszumitteln, wurden 100 Gran des gepülverten Eiweißstoffs mit 2 Unzen Salpetersäure von 1,180 spec. Gewicht bis auf den vierten Theil abgedampft, was unter Salpetergasentwickelung und dem Geruch nach Fett erfolgte; es war eine dem Ansehen nach gleichförmige gelbe

unmerklich trübe Auflösung entstanden. Auf den Zusatz von 2 Unzen Wasser wurde sie milchweiß, es kam eine salbenartige Masse auf die Oberfläche und einige weiße Flocken fielen zu Boden; auf ein Filter gebracht lief eine zitronengelbe Flüssigkeit ab und es blieben darauf gegen 40 Gran eines grünlichgelben Fettes von steifer Salbenconsistenz zurück. Jene Flüssigkeit wurde erstens durch blausaures Kali nicht verändert, selbst nach dem Neutralisiren mit Ammonium nicht; zweitens mit schwefelwasserstoffem Ammonium entstand ein gelblichweißer Niederschlag, zwischen welchem wenige gräuliche Flocken schwammen; drittens durch Ammonium sonderten sich einige weiße, dem Ansehen nach fettige Flocken ab.

Der ganze Rest der Flüssigkeit wurde durch Ammonium gesättigt, und dadurch 4 Gran eines weißgrauen Niederschlages erhalten, der geglühet $1\frac{1}{2}$ Gran zurückließ, die sich bei Behandlung mit Salzsäure und Fällung mit blausaurem Kali als eisenhaltiges Kohliges zu erkennen gaben. Die abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit sah granatroth aus, und gab mit essigsaurem Kalk und schwefelsaurem Eisen, beträchtliche Niederschläge, die sich bis auf etwas, so öliger Natur zu seyn schien, in Salzsäure wieder auflösten.

Es scheint sich nun wohl aus dieser Untersuchung die Gegenwart von etwas Eisen und Phosphorsäure zu ergeben, indessen ist die Menge, besonders des erstern, gegen die auf dem in 6. b. angegebenen Wege erhaltene, zu gering, um über die völlige Bildung des phosphorsauren Eisens in dem Eiweißstoff, vor dem Einäschern mit

Sicherheit entscheiden zu können; und es sind deshalb noch andere Versuche mit größern Mengen anzustellen. Doch würde jene Frage, wenn auch größere Mengen von phosphorsaurem Eisen dargestellt würden, wegen der Einwirkung der Salpetersäure noch immer zweifelhaft bleiben [5].

Der vorgehenden Analyse zu Folge enthält nun der Hanfsamen an nähern Bestandtheilen in 16 Unzen:

Fettes Oel 3. a.	3 Unz.	— Drachme	30 Gr.
Eiweißstoff 3. b.	3 —	7 —	40 —
Faserstoff 4. a.	—	6 —	20 —
Hülsige u. schalige Theile 3. d.	6	1 —	— —
Harz 4. d. e.	—	2 —	3 —
Schleimzucker und Seifenstoff 4. e.	—	2 —	— —
Gummigschleimiges Extract 4. e.	1	3 —	30 —
	15 Unz.	7 Drachme	3 Gr.

Aus den vorhin angeführten Versuchen ergiebt sich auch, daß die bisherige Theorie von der Bildung der sogenannten Emulsionen, die man durch das Abreiben der öligen Samen mit Wasser erhält, nicht als richtig angesehen werden könne, und daß ihre Entstehung wohl größtentheils der innigen Vereinigung des Eiweißstoffes mit dem Oel und nicht der des schleimigen oder gummigen

5) Vergleiche Proust in diesem Journal. Bd. 1. S. 504.
G.

Theils mit letzterm zuzuschreiben ist, wie denn bereits Proust gefunden hat, daß die Mandelmilch den thierischen Käse (Eiweißstoff) mit dem Oel verbunden enthalte [6]).

II. Versuche und Beobachtungen über die physischen Eigenschaften des Milchsaftes einheimischer Pflanzen und seine Aehnlichkeit mit dem Cautschouk.

Von Joachim Carradori.

Übersetzt [7]) von A. F. Gehlen.

Die Aehnlichkeit, die zwischen dem Milchsafte, von welchem das Cautschouk kommt und dem Milchsaft unserer einheimischen Pflanzen Statt findet, hat zu der Frage Veranlassung gegeben [8]), ob man jene Substanz auch aus den Milchsäften der letztern erhalten könne. Diese Frage erregte meine Neugierde und ich übernahm die

6) Siehe dieses Journal. Bd. 1. S. 499. G.

7) Esperienze ed osservazioni sopra le proprietà fisiche delle pianti nostrali e sopra la loro simiglianza con la gomma o resina elastica; in den Memorie di Matematica et di Fisica della Società Italiana delle scienze. T. XI. 1804 4. P. 62 — 74.

8) Rapport général de la Société Philomatique T. 1. und Fourcroy système des connaissances chimiques. T. VIII. P. 42.

Untersuchung; allein ich fand, daß, ungeachtet der Saft, aus welchem das Cautschouk gewonnen wird und der Milchsaft unserer Pflanzen ähnliche physische Eigenschaften haben, doch das Product aus letztern, obwohl dem Cautschouk ähnlich, nicht die Beschaffenheit erhalte, die zu dem Behufe, zu welchem das Cautschouk so sehr gesucht wird, unumgänglich nöthig sind.

Ich werde hier in der Kürze die vergleichende Beschreibung der Eigenschaften des Milchsafts unserer Pflanzen und dessen, von welchem das Cautschouk kommt, geben, theils damit man die Natur dieser einheimischen Erzeugnisse, welche ich für bis jetzt noch nicht fleißig untersucht halte, kennen lerne, theils damit diejenigen, die irgend ein Project über letztere hegen, sich aus meinen Versuchen unterrichten mögen.

Füllt man den Saft, von welchem das Cautschouk eine ausgeschiedene Gerinnung ist (und bekanntlich aus der Jatropha elastica und mehreren andern Species der Jatropha und noch einigen andern Pflanzen des nördlichen und südlichen Amerika und einiger Inseln erhalten wird), auf Bouteillen und verschließt sie nachher luftdicht, so bleibt er flüssig. Mit dieser Vorsicht erhielt vor einigen Jahren Fourcroy zwei volle Flaschen, eine von der Insel Bourbon und die andere von Cayenne, wodurch er Gelegenheit bekam, zuerst über denselben nachstehende Beobachtungen zu machen [9]).

Beim Oeffnen der Flasche verbreitete sich ein stinkender Geruch, wie nach Schwefelwasserstoffgas, der Saft

9) Annales de Chimie. Tome XI. P. 225 etc. 1791.

war beinah vollkommen flüssig, weiß und undurchsichtig wie Milch, außer einer Portion, die im obern Theil der Bouteille geronnen, in Cautschouk umgeändert und nach derselben geformt war, zum Beweise, daß das Geronnene da entstand, wo die Flüssigkeit mit der Luft hatte in Gemeinschaft kommen können.

Etwas von diesem Milchsafte, ein wenig erwärmt, auf ein flaches Gefäß gegossen und der freien Luft ausgesetzt, verdickte sich auf der Oberfläche und bildete eine Haut von Cautschouk. Auf einer andern, unter eine mit Luft gefüllte und über Quecksilber stehende Glasglocke gebrachte Portion desselben bildete sich ein ähnliches Häutchen von Cautschouk und es war etwas Sauerstoff absorbirt.

Die Säuren und vorzüglich die oxydirte Salzsäure bewirken das Gerinnen des Safts auf dieselbe Art schnell, wie es an der Luft langsam geschieht. Die Alkalien wirken umgekehrt: sie verhindern nemlich das Coaguliren des Safts und erhalten ihn flüssig.

Der Rückstand des Milchsaftes, aus dem das vermöge der Luft gebildete Cautschouk sich abgesondert hatte, hatte sein milchiges Ansehen verloren, war durchsichtig geworden und besaß einen sauersüßen Geschmack.

Näher betrachtet war der in der Flasche gefundene verdickte und in Cautschouk verwandelte Saft sehr weiß und hatte alle Eigenschaften des im Handel vorkommenden, verlor aber der Luft ausgesetzt schnell seine weiße Färbe, indem er zuerst gelb und dann braun wurde.

Aus diesen Beobachtungen zieht nun Fourcroy folgende Schlüsse: 1) daß das Cautschouk aus der Flüssigkeit, in der es sich auflöst oder schwebend befindet, durch bloße Berührung von der Luft sich ausscheide; 2) daß die Verbindung mit dem Sauerstoff der Grund dieser Absonderung oder Gerinnung sey, 3) daß das Cautschouk im Anfange sehr weiß sey und seine Farbe bloß durch den Einfluß der Luft ändere.

Fast dieselben, und einige andere, Beobachtungen hat neulich Vincenz Cervantes, Professor der Botanik in Mexico gemacht, die beinahe gleiche Resultate gaben.

Er bemerkte noch, daß das Cautschouk seine dunkle Farbe an der Luft erhalte, vorzüglich aber bei Mitwirkung des Sonnenlichts, indem das vermittelst Säuren aus dem Milchsafte niedergeschlagene Cautschouk weißlich sey und es auch so lange bleibe, als es nicht der Luft und der Sonne ausgesetzt ist, wovor man es durch Untertauchen unter Wasser bewahren könne. Sobald aber die Luft dasselbe berühre, fange es erst an, graulich und nachher braun oder schwärzlich zu werden.

In einer luftdicht verschlossenen Flasche bleibe der Milchsaft der Jatropha flüssig, sobald aber Luft hineindringe, finde man einige Zeit nachher den harzigen Theil verdickt, erhärtet und von der wässerigen Flüssigkeit abgesondert, woraus erhelle, daß das genannte Harz darin, wie Fourcroy sagt, aufgelöst oder schwebend sey, und daß der Milchsaft einer Pflanzenemulsion ähnele, welches sich durch das fette und seifenhafte Anfühlen bestätige,

wenn man einige Tropfen mit einem Finger in der flachen Hand reibt.

Sammele man ferner diesen Saft in einem offenen Gefäße und lasse ihn der Luft ausgesetzt, so erfolge die Zerlegung viel schneller, der harzige Theil verbinde sich mit dem Sauerstoffe, gerinne und sondere sich dadurch vom wässerigen Theile auf die Oberfläche ab und dieses sey nun das Cautschouk.

Alle concentrirte Säuren, und vorzüglich die oxydirte Salzsäure wirkten auf den oftерwähnten Saft, zersetzten ihn und sonderten den harzigen Theil in fester Form ab; letztere Säure coagulire ihn schnell in eine Masse, so als wenn er an der Luft von selbst gerinnt; die Salpetersäure scheide ihn in rothen Flocken ab, oder als ein gelbes, in Wasser unauflösliches Pulver. Die übrigen Säuren äußerten eine geringere Wirksamkeit darauf.

Die Alkalien hätten nicht uneingeschränkt, wie Fourcroy versichert, die Eigenschaft, den Saft flüssig zu erhalten. Sie erhielten ihn zwar einige Tage so, verhinderten aber nicht, daß er sich am Ende doch coagulire; bloß die verdünnten mineralischen Säuren erhielten ihn längere Zeit durch flüssig.

Der Alkohol lasse sich mit dem Saft mengen, löse ihn aber nicht auf. Lasse man das Gemenge ruhig stehen, so komme der Alkohol auf die Oberfläche, der Saft aber bleibe am Boden. Werde jener nachher abgegossen, so coagulire der harzige Theil, ohne verändert zu seyn.

Die ätherischen Oele löseten den harzigen Theil in einigen Tagen auf, die Mischung nehme die Consistenz

eines

eines durchsichtigen Schleims an und der wäßrige Theil scheide sich auf den Boden des Gefäßes ab. Der Schwefeläther coagulire den harzigen Theil schnell, hat man erstern aber, um ihn von aller Schwefelsäure zu befreien, gewaschen, so löst er ihn auf, statt ihn zum Gerinnen zu bringen, und giebt ihm die Konsistenz des Terpentins.

Um die Eigenschaften des Milchsaftes der einheimischen Pflanzen kennen zu lernen, unterwarf ich ihn einer ähnlichen Prüfung, und da unter den Bäumen der Feigenbaum und unter den Kräutern die Euphorbien am häufigsten sind, die ich mir also auch am leichtesten verschaffen konnte, so habe ich auch die nachfolgenden Versuche mit dem Safte von diesen angestellt.

Ich setzte eine Quantität vom Milchsaft der Feige in einem kleinen offenen Glasgefäße der Luft aus: er verdickte sich nach und nach. Diese Veränderung fing aber auf der Oberfläche an, die nemlich mit der Luft in Berührung ist, indem man auf der Oberfläche sich ein Häutchen bilden und das Unterstehende flüssig bleiben sieht. Dasselbe beobachtete ich an dem Safte der Euphorbie (Euphorbia Characias).

Hieraus erhellet, daß die Verdickung oder Gerinnung auch unserer einheimischen milchigen Pflanzensäfte durch Oxydation bewirkt wird, welches auch folgende Erfahrungen bestätigen.

Ich that eine Quantität des Saftes vom Feigenbaum und eine andere von der Euphorbie in kleine lang- und enghalsige Flaschen und stellte diese umgekehrt mit dem Halse in Oel, mit der Vorsicht, daß das Nieder-

fallen des Saftes mittelst eines baumwollenen, in die Mündung der Flasche gesteckten Stöpsels verhindert wurde. Als ich die Flasche nach einigen Tagen besah, befand ich, daß das Oel in den Hals der Flasche gestiegen war und der Saft sich etwas verdickt und ein Häutchen bekommen hatte. Demnach war also Sauerstoff absorbirt und derselbe zur Verdickung des Theils des Saftes angewandt, der sich auf der Oberfläche zu einem Häutchen gebildet hatte; der übrige Saft konnte sich nicht verdicken, weil nicht Sauerstoff genug da war. Sobald von Neuem Luft in das kleine Fläschchen hineingelassen und dieses auf die vorige Weise umgekehrt wurde, bildete sich ein frisches Häutchen.

Jene Verdickung oder Niederschlagung des harzigen Theils der genannten Säfte wird demnach durch den Sauerstoff bewirkt, entweder wenn derselbe sich in freiem Zustande befindet oder doch, im Fall er auf irgend eine Weise gebunden ist, von den Körpern leicht abgetreten wird, denn von dem Sauerstoff, der mit dem Wasser verbunden ist, habe ich gefunden, daß die genannten Säfte ihn sich nicht, oder doch nur äußerst schwer, aneignen.

Ich füllte ein gläsernes Fläschchen zur Hälfte mit Euphorbiensaft an, und goß ganz sanft, so daß es sich nicht damit mischte, Wasser darüber, welches auch, da dieser Saft, wie jeder andere Milchsaft, specifisch schwerer ist, darüber stehen blieb, wie eine Schichte Oel über Wasser, und somit die freie Berührung des Saftes mit der Luft hinderte. Auf diese Weise blieb der Saft, so lange man ihn stehen lassen

mogte, fast gänzlich flüssig; ich sage, fast ganz, indem an den Wänden des Gefäßes und an der Oberfläche des Saftes sich kaum ein ganz schwaches Häutchen gebildet hatte. Gleichwohl hätte er aus dem überstehenden Wasser den nöthigen Sauerstoff erhalten können, da bekanntlich das Wasser viel Sauerstoff augelöst enthält und es die Eigenschaft hat, aus der Atmosphäre so viel davon zu absorbiren, als zu seiner Sättigung erfordert wird.

Wärme, und selbst Hitze, bringt keine merkliche Veränderung in der Beschaffenheit jener Milchsäfte hervor und coagulirt sie nicht, wie das Eiweiß.

Ich füllte eins von den gewöhnlichen Fläschchen fast bis zur Hälfte mit dem Milchsaft des Feigenbaums und bedeckte ihn mit Oel, theils um den Sauerstoff, der ihn coagulirt haben würde, abzuhalten, theils um zu sehen, ob sich irgend eine gasförmige Flüssigkeit entwickeln würde, indem diese nun durch die Oelschichte hindurch steigen mußte. Das Fläschchen wurde jetzt aufs Feuer gesetzt und ging alle Grade der Hitze durch bis zum Siedpunkte; der darin befindliche Saft blieb aber immer flüssig. Ehe er anfing zu sieden, stieß er einige Luftblasen aus und siedete nachher mehrere Minuten durch, immer flüssig und mit seiner weißen Farbe. Als aber das Feuer zu stark wurde, stieg alles Oel, und ein Theil des Saftes, plötzlich über; das übrige verdampfte und ließ auf dem Boden des Fläschchens einen schäumigen Ueberzug von kastanienbrauner Farbe zurück.

Die milchigen Säfte unserer Pflanzen lassen sich eben so wohl wie der aus der Jatropha, so lange als

man will, in flüssigem Zustande aufbewahren, wofern man sie in fest verschlossenen Gefäßen vor dem Zutritt der Luft bewahrt.

Ich sammelte in den ersten Tagen des Octobers 1801 ein kleines enghalsiges Fläschchen voll von dem Milchsafte des Feigenbaums und verwahrte es nach genauer Verschließung mit Klebwachs. Der eingeschlossene Saft erhielt sich länger als ein Jahr durch flüssig. Als ich nach Verlauf jener Zeit das Glas öffnete und daran roch, trat ein narkotischer opiumähnlicher Geruch heraus und einige Tropfen, die ich heraus fallen ließ, gerannen an der Luft wie gewöhnlich.

Ein anderes ähnliches Gläschen wurde in den ersten Tagen des Mai's 1802 fast ganz mit Euphorbiensaft gefüllt, mit einem Korkpfropfen verschlossen und gleichfalls verwahrt. Der Saft hielt sich länger als 6 Monate durch fast ganz flüssig, bloß an dem Rande des Halses vom Glase war ein Theil davon geronnen, der auf der Oberfläche des Saftes ein nur leichtes Häutchen bildete; das übrige war vollkommen flüssig. Bey der Oeffnung des Glases trat kein stinkender Geruch nach Schwefelwasserstoffgas heraus, wie Fourcroy in seinem Falle fand, sondern vielmehr ein angenehmer nach einem gewürzhaften Spiritus, oder wie bei einer Flüssigkeit, die in weinige Gährung getreten ist. Eine kleine Menge davon an die Luft gestellt, gerann sogleich auf gewöhnliche Art.

Eine Portion des Milchsaftes vom Feigenbaum aber, die auch in diesem Jahre, zu Ende Mai's 1802, gesammelt worden und in einem Fläschchen, auf gleiche

Weise verstopft, mit dem übrigen hingestellt war, verhielt sich anders. Nach ungefähr vier Monaten fand ich den ganzen harzigen Theil geronnen, abgesondert und auf einer wäßrigen Flüssigkeit schwimmend. Beim Gerinnen hatte er, wie in Fourcroy's Fall, die Form des kleinen Fläschchens angenommen und behielt immer seine weiße Farbe. Die untenstehende wäßrige Flüssigkeit war etwas durchsichtig, besaß einen nauseösen Geruch, eine röthliche Farbe und einen Geschmack, der nicht sauer, sondern vielmehr süß war.

Die Verschiedenheit in dem Verhalten der erwähnten beiden Portionen des Saftes vom Feigenbaum ist, so viel ich einsehen konnte, nur in der verschiedenen Jahreszeit, in welcher sie gesammelt wurden, und in der verschiedenen Art auf die sie eingefüllt und gegen den Zutritt der Luft verwahrt waren, zu suchen.

Ich wandte mich nun zur Untersuchung der Wirkung der Säuren und Alkalien auf den Milchsaft unserer Pflanzen und fand, daß die oxydirte Salzsäure sowohl den Milchsaft der Euphorbia als des Lactucs (Lactuca sativa) und Feigenbaums coagulirte. Concentrirte Salpetersäure, die ich tropfenweise zu frisch gesammeltem Feigensafte that, verwandelte ihn ganz in eine gelbe weiche Substanz ohne alle Consistenz; derselbe Erfolg hatte bei dem Euphorbiensafte statt. Durch concentrirte Schwefelsäure gerann sowohl der Saft vom Feigenbaum als von der Euphorbia zu einer weißen, weichen Substanz wie geronnene Milch. Die vegetabilischen Säuren wirkten wenig oder gar nicht.

Kali, in verschiedenem Verhältnisse zu dem Euphorbiensafte gesetzt, änderte seine milchweiße Farbe in eine gelbgrüne um; er gerann aber doch, wiewohl langsamer, als es der reine Saft an der Luft thut; das Natron und Ammonium verhindern jedoch das Gerinnen.

Alkohol vereinigte sich mit dem Milchsafte des Feigenbaums und der Euphorbie, löste sie aber nicht auf; die ätherischen Oele hingegen lösten beide auf und bildeten damit ein durchsichtiges Ganze, aber es wurden dazu mehrere Tage erfordert und die Operation wurde noch durch die Wärme der Jahreszeit unterstützt.

Aus dem Angeführten ergiebt sich, in Vergleich mit dem von Fourcroy und Cervantes beobachteten, daß der Milchsaft unserer Pflanzen mit demjenigen, von welchem das Cautschouk kommt, in den wesentlichen Eigenschaften ganz übereinstimme, und sie also analoge Substanzen sind: er enthält, wie letzterer, einen, durch bloße Oxydirung gerinnbaren, harzigen Bestandtheil, der in einer wäßrigen Flüssigkeit aufgelöst oder schwebend ist, und zeigt, verglichen mit diesem, dieselben Erscheinungen, und giebt mit den gleichen Reagentien gleiche Resultate.

Das Geronnene aus dem Milchsaft unserer Pflanzen ist auch eine elastische Substanz mit gleichen Eigenschaften wie das Cautschouk. Wie letzteres wird sie in der Hitze weich, schmilzt [10]) und entzündet sich; ausge-

10) Ich wollte sehen, ob beide der genannten Substanzen, nachdem sie durch Hitze geschmolzen worden, von neuem wieder fest werden und ob sie dazu Sauerstoff absorbiren würden. Ich that deshalb in zwei gleiche gläserne Gefäße mit langem engen

löset verbreitet sie denselben Geruch, und läßt einen ähnlichen, öligen Rückstand. Beide verlieren in der Kälte an ihren physischen Eigenschaften, indem sie darin nicht so weich und elastisch sind. Die Oele lösen sie im Sieden auf; einige ätherische schon vermittelst einer geringern Hitze. Der Schwefeläther löst ebenfalls beiderlei Substanzen auf, wie auch Senebier in seiner Physiologie végétale von dem Geronnenen des Euphorbiensaftes bemerkt, wo er von der Aehnlichkeit des Milchsafts unserer Pflanzen mit dem Cautschouk spricht. Beide Substanzen werden von der Salpetersäure angegriffen, aber nicht von den andern Säuren.

Die elastische Substanz, in welche sich der Milchsaft unserer Pflanzen durch Gerinnung verwandelt, ist ebenfalls Anfangs milchweiß, verliert aber, der Luft ausgesetzt, diese weiße Farbe und erhält eine braune. Diese

---

Hälse gleiche Mengen Geronnenes aus Euphorbiensaft und Cautschouk und brachte sie über dasselbe Feuer. Ersteres schmolz weit früher als Letzteres; beide siedeten und stießen Rauch und einen brenzlichen Geruch aus. Als beide größtentheils geschmolzen zu seyn schienen, nahm ich die Gläser vom Feuer und brachte ihren Hals unter Wasser. Das Wasser stieg bedeutend in beide, in größerer Menge jedoch in das, welches das Cautschouk enthielt. Als ich sie nach einer Stunde herausnahm und den Inhalt untersuchte, fand ich das Geronnene aus dem Euphorbiensaft wiederum ganz fest geworden, das Cautschouk hingegen war weich und klebrig wie ein Balsam; beide hatten einen geringen Grad von Verkohlung erlitten. Die bemerkte Absorbtion der Luft ist indessen wohl nicht einer Absorbtion von Sauerstoff zuzuschreiben, der zu dem Festwerden nöthig gewesen wäre, wie im Zustande des Milchsafts, sondern sie wurde wohl vielmehr durch die eingetretene Verkohlung bewirkt. C.

man will, in flüssigem Zustande aufbewahren, wofern man sie in fest verschlossenen Gefäßen vor dem Zutritt der Luft bewahrt.

Ich sammelte in den ersten Tagen des Octobers 1801 ein kleines enghalsiges Fläschchen voll von dem Milchsafte des Feigenbaums und verwahrte es nach genauer Verschließung mit Klebwachs. Der eingeschlossene Saft erhielt sich länger als ein Jahr durch flüssig. Als ich nach Verlauf jener Zeit das Glas öffnete und daran roch, trat ein narkotischer opiumähnlicher Geruch heraus und einige Tropfen, die ich heraus fallen ließ, gerannen an der Luft wie gewöhnlich.

Ein anderes ähnliches Gläschen wurde in den ersten Tagen des Mai's 1802 fast ganz mit Euphorbiensaft gefüllt, mit einem Korkpfropfen verschlossen und gleichfalls verwahrt. Der Saft hielt sich länger als 6 Monate durch fast ganz flüssig, bloß an dem Rande des Halses vom Glase war ein Theil davon geronnen, der auf der Oberfläche des Saftes ein nur leichtes Häutchen bildete; das übrige war vollkommen flüssig. Bey der Oeffnung des Glases trat kein stinkender Geruch nach Schwefelwasserstoffgas heraus, wie Fourcroy in seinem Falle fand, sondern vielmehr ein angenehmer nach einem gewürzhaften Spiritus, oder wie bei einer Flüssigkeit, die in weinige Gährung getreten ist. Eine kleine Menge davon an die Luft gestellt, gerann sogleich auf gewöhnliche Art.

Eine Portion des Milchsaftes vom Feigenbaum aber, die auch in diesem Jahre, zu Ende Mai's 1802, gesammelt worden und in einem Fläschchen, auf gleiche

Weise verstopft, mit dem übrigen hingestellt war, verhielt sich anders. Nach ungefähr vier Monaten fand ich den ganzen harzigen Theil geronnen, abgesondert und auf einer wäßrigen Flüssigkeit schwimmend. Beim Gerinnen hatte er, wie in Fourcroy's Fall, die Form des kleinen Fläschchens angenommen und behielt immer seine weiße Farbe. Die untenstehende wäßrige Flüssigkeit war etwas durchsichtig, besaß einen nauseösen Geruch, eine röthliche Farbe und einen Geschmack, der nicht sauer, sondern vielmehr süß war.

Die Verschiedenheit in dem Verhalten der erwähnten beiden Portionen des Saftes vom Feigenbaum ist, so viel ich einsehen konnte, nur in der verschiedenen Jahreszeit, in welcher sie gesammelt wurden, und in der verschiedenen Art auf die sie eingefüllt und gegen den Zutritt der Luft verwahrt waren, zu suchen.

Ich wandte mich nun zur Untersuchung der Wirkung der Säuren und Alkalien auf den Milchsaft unserer Pflanzen und fand, daß die oxydirte Salzsäure sowohl den Milchsaft der Euphorbia als des Lactucs (Lactuca sativa) und Feigenbaums coagulirte. Concentrirte Salpetersäure, die ich tropfenweise zu frisch gesammeltem Feigensafte that, verwandelte ihn ganz in eine gelbe weiche Substanz ohne alle Consistenz; derselbe Erfolg hatte bei dem Euphorbiensafte statt. Durch concentrirte Schwefelsäure gerann sowohl der Saft vom Feigenbaum als von der Euphorbia zu einer weißen, weichen Substanz wie geronnene Milch. Die vegetabilischen Säuren wirkten wenig oder gar nicht.

Kali, in verschiedenem Verhältnisse zu dem Euphorbiensafte gesetzt, änderte seine milchweiße Farbe in eine gelbgrüne um; er gerann aber doch, wiewohl langsamer, als es der reine Saft an der Luft thut; das Natron und Ammonium verhindern jedoch das Gerinnen.

Alkohol vereinigte sich mit dem Milchsafte des Feigenbaums und der Euphorbie, löste sie aber nicht auf; die ätherischen Oele hingegen lösten beide auf und bildeten damit ein durchsichtiges Ganze, aber es wurden dazu mehrere Tage erfordert und die Operation wurde noch durch die Wärme der Jahreszeit unterstützt.

Aus dem Angeführten ergiebt sich, in Vergleich mit dem von Fourcroy und Cervantes beobachteten, daß der Milchsaft unserer Pflanzen mit demjenigen, von welchem das Cautschouk kommt, in den wesentlichen Eigenschaften ganz übereinstimme, und sie also analoge Substanzen sind: er enthält, wie letzterer, einen, durch bloße Oxydirung gerinnbaren, harzigen Bestandtheil, der in einer wäßrigen Flüssigkeit aufgelöst oder schwebend ist, und zeigt, verglichen mit diesem, dieselben Erscheinungen, und giebt mit den gleichen Reagentien gleiche Resultate.

Das Geronnene aus dem Milchsaft unserer Pflanzen ist auch eine elastische Substanz mit gleichen Eigenschaften wie das Cautschouk. Wie letzteres wird sie in der Hitze weich, schmilzt 10) und entzündet sich; ausge-

10) Ich wollte sehen, ob beide der genannten Substanzen, nachdem sie durch Hitze geschmolzen worden, von neuem wieder fest werden und ob sie dazu Sauerstoff absorbiren würden. Ich that deshalb in zwei gleiche gläserne Gefäße mit langem engen

löscht verbreitet sie denselben Geruch, und läßt einen ähnlichen öligen Rückstand. Beide verlieren in der Kälte an ihren physischen Eigenschaften, indem sie darin nicht so weich und elastisch sind. Die Oele lösen sie im Sieden auf; einige ätherische schon vermittelst einer geringern Hitze. Der Schwefeläther löst ebenfalls beiderlei Substanzen auf, wie auch Senebier in seiner Physiologie végétale von dem Geronnenen des Euphorbiensaftes bemerkt, wo er von der Aehnlichkeit des Milchsafts unserer Pflanzen mit dem Cautschouk spricht. Beide Substanzen werden von der Salpetersäure angegriffen, aber nicht von den andern Säuren.

Die elastische Substanz, in welche sich der Milchsaft unserer Pflanzen durch Gerinnung verwandelt, ist ebenfalls Anfangs milchweiß, verliert aber, der Luft ausgesetzt, diese weiße Farbe und erhält eine braune. Diese

Hälse gleiche Mengen Geronnenes aus Euphorbiensaft und Cautschouk und brachte sie über dasselbe Feuer. Ersteres schmolz weit früher als Letzteres; beide siedeten und stießen Rauch und einen brenzlichen Geruch aus. Als beide größtentheils geschmolzen zu seyn schienen, nahm ich die Gläser vom Feuer und brachte ihren Hals unter Wasser. Das Wasser stieg bedeutend in beide, in größerer Menge jedoch in das, welches das Cautschouk enthielt. Als ich sie nach einer Stunde herausnahm und den Inhalt untersuchte, fand ich das Geronnene aus dem Euphorbiensaft wiederum ganz fest geworden, das Cautschouk hingegen war weich und klebrig wie ein Balsam; beide hatten einen geringen Grad von Verkohlung erlitten. Die bemerkte Absorbtion der Luft ist indessen wohl nicht einer Absorbtion von Sauerstoff zuzuschreiben, der zu dem Festwerden nöthig gewesen wäre, wie im Zustande des Milchsafts, sondern sie wurde wohl vielmehr durch die eingetretene Verkohlung bewirkt. C.

dunkle Farbe ist der Erfolg einer sehr langsamen Verbrennung, welche in jener Substanz in gewöhnlicher Temperatur immer eintritt, wenn sie der Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffs ausgesetzt ist. Schützt man sie gegen letztere, so bleibt sie weiß. Folgende Versuche dienen zum Beweise des eben Gesagten:

Es wurde von bereits geronnenem milchweißen Feigenbaumsafte ein Theil an einem dunkeln Orte der Luft ausgesetzt; ein anderer Theil, gänzlich unter Wasser, dem Sonnenlicht ausgesetzt; ein dritter wurde ebenfalls in die Sonne gebracht, in der Art, daß er zur Hälfte unter Wasser sich befand und zur Hälfte außer demselben in Berührung mit der Luft. Nach zwei Tagen fand ich, daß die zweite Portion, so wie die unter Wasser befindliche der dritten weiß geblieben waren; wogegen die erste, nebst der außer dem Wasser befindlichen Hälfte der dritten, ihre Farbe verändert hatten. Es war hier demnach nicht das Licht thätig, sondern bloß die Luft, und diese kann, meiner Meinung nach nur dadurch wirken, daß sie vermittelst einer schwachen Verbrennung den Kohlenstoff entblößt, der die Ursache der Farbenveränderung aus dem Weißen ins Braune ist; daher die Meinung des Cervantes, daß das Licht bei der Bräunung des Cautschouks mitwirke, nicht haltbar scheint.

Aber der Aehnlichkeit ungeachtet, die sich in so vieler Hinsicht zwischen dem Cautschouk und dem Milchsaft unserer Pflanzen findet, ist doch die Substanz, die man durch Gerinnung des letztern erhält, kein vollkommenes Cautschouk, und man kann sie damit wegen mancher

Mängel, die sie unbrauchbar machen, gar nicht vergleichen. Denn in der Wärme erweicht sie sich zu sehr und wird übermäßig dehnbar, oder knetbar und klebrig, und ist dann, außer dem Verlust ihrer Konsistenz und Contractilität, unbequem zu behandeln; umgekehrt in der Kälte verliert sie wieder alle ihre Weichheit und Elasticität und wird ein harter und spröder Körper; ferner hat sie den Nachtheil, im Wasser auflöslich zu seyn, wenn gleich schwierig. Sie ist also vielmehr von gummiwesinder oder seifenartiger Beschaffenheit, als von der Natur des Cautschouks. Indessen ist sie doch von den Gummiresinen wesentlich verschieden, und so, wie man das Cautschouk als nähern Pflanzenbestandtheil anführt, so könnte man auch den Milchsaft unserer Pflanzen als eine Substanz eigener Art ansehen [11]).

Ich habe meine Untersuchungen über den Milchsaft aller der Pflanzen ausgedehnt, von welchen ich ihn mir verschaffen konnte; und außer dem vom Feigenbaum, der Euphorbia (Characias) und dem Lactuc habe ich auch noch den Milchsaft des Mohns, des Sonchus, der Cichorie, und anderer Euphorbienarten untersucht, aber keine gab mir eine Substanz, die dem Cautschouk einiger Maßen gleich zu setzen war. Unter allen war die von erstgenannter Euphorbia noch das vollkommenste Product.

11) Aehnliche Beobachtungen, wie hier Carradori mitgetheilt hat, hat Herr Kraus, Apotheker in Elbing, über den Milchsaft der Euphorbia Cyparissias, bei Gelegenheit seines diesen Sommer in Berlin abgelegten chemisch-pharmaceutischen Cursus gemacht. G.

Ich finde, daß Buchholz im Opium Cautschouk angetroffen hat. Es ist möglich, daß aus dem Geronnenen des Milchsaftes unserer Pflanzen sich durch irgend einen chemischen Prozeß wahres Cautschouk ausziehen läßt, oder daß durch irgend eine Modification jener Milchsaft unmittelbar in Cautschouk übergeht. Ich habe aber darüber keine Versuche angestellt und will daher nicht darüber entscheiden. Meine Absicht war bloß, auszumitteln, ob der Milchsaft unserer Gewächse, wie man angenommen hatte, ein dem Cautschouk ähnliches Product gebe.

Es scheint mir, daß dieses den exotischen Pflanzen eigenthümlich angehöre. Es ist nicht daran zu zweifeln, daß die Natur den verschiedenen Gegenden auch besondere Producte zugetheilt habe, und daß sie so ihre Gaben mit weiser, ausgleichender Hand spendete.

Nec vero terrae ferre omnes omnia possunt.

III. Vergleichende Versuche und Beobachtungen über das Wachs aus den Früchten des Wachsbaumes, Myrica cerifera, das Bienenwachs, das Wallrath, das Fettwachs und die krystallinische Substanz aus den Gallensteinen [12]).

Von John Bostock.

Die besondere Materie die man von der Myrica cerifera L. erhält, das sogenannte Myrthenwachs, ist eine concrete Substanz, von mittelmäßiger Härte und Festigkeit. Sie besitzt in gewissem Grade die Brüchigkeit der Harze und die Zähigkeit des Bienenwachses, ohne die Fettigkeit des letztern zu haben. Ihre Farbe ist blaßgrün, jedoch in verschiedenen Stücken von verschiedener Schattirung: in den meisten nähert sie sich einem schmutzigen Grau; in andern ist sie heller, durchsichtiger, ins Gelbliche fallend. Ihr specifisches Gewicht beträgt, das des Wassers 1,000 gesetzt, 1,0150; das des Bienenwachses ist 0,9600; sie schmilzt in einer Temperatur von 109° F. In vermehrter Hitze brennt sie mit weißer Flamme, ohne vielen Rauch und unter einem angenehmen aromatischen Geruch.

12) Aus Nicholson's Journal of natural Philosophy etc. Vol. IV. (Mars 1803) in den Annales de Chimie. T. 46. P. 76 — 96. Man vergleiche hier Cadet's Abhandlungen über den Wachsbaum und seine mit dem Wachs angestellte Versuche, durch die Bostock zu Mittheilung der seinigen veranlaßt worden, in Scherer's Journal der Chemie. Bd. 10. S. 156. fg. G.

Gegen verschiedene Reagentien zeigt das Myrthenwachs folgendes Verhalten:

1) Kaltes oder siedendes Wasser hat keine Wirkung darauf.

2) In gewöhnlicher Temperatur ist dies auch beim Alkohol der Fall; in der Siedhitze hingegen lösen 100 Theile davon ungefähr 5 Theile Wachs auf. Beim Erkalten scheiden sich $\frac{4}{5}$ davon wieder aus; das letzte $\frac{1}{5}$ sondert sich nach einigen Tagen Ruhe ebenfalls ab, oder kann geschwinder auch durch zugesetztes Wasser gefällt werden. Das aus dem Alkohol Niedergefallene ist schwächer gefärbt als vorhin, und fällt mehr ins Graue. Obgleich das Myrthenwachs dem äußern nach homogen zu seyn scheint, so ist es doch im Alkohol nicht gänzlich auflöslich, sondern dieser kann, auch im siedenden Zustande nicht mehr als $\frac{4}{5}$ davon auflösen. Dieser im Alkohol unauflösliche, von dem übrigen auflöslichen getrennte, Antheil, ist dunkler grün; der Alkohol hingegen bleibt gänzlich ungefärbt.

3) Der Schwefeläther löst in gewöhnlicher Temperatur nur eine geringe Menge Myrthenwachs auf, wenn er aber siedend angewandt wird, so wirkt er schnell. Obgleich wegen der Flüchtigkeit desselben die Menge, so er aufnimmt, schwer zu bestimmen ist, so scheint sie doch auf etwas mehr als $\frac{1}{4}$ seines Gewichts gesetzt werden zu können. Der größte Theil davon sondert sich in dem Maße, wie die Auflösung erkaltet, wieder ab; das Übrige kann durch Wasser gefällt werden. Das Myrthenwachs ist, nachdem es in Aether aufgelöst gewesen, vollkommen

ungefärbt; der Aether hingegen nimmt eine schöne grüne Farbe an. Ist das Verhältniß des aufgelösten Wachses nicht zu groß, so setzt es sich, wenn man den Aether langsam verdunsten läßt, an den Wänden des Gefäßes in krystallinischer oder blättriger Form ab und sein Aeusseres gleicht dann etwas dem des Wallraths.

4) Das rectificirte Terpentinöl erweichet das Myrthenwachs in der Temperatur der Atmosphäre, scheint es aber nicht auflösen zu können; vermittelst Erwärmung können 100 Gran 6 Gran davon aufnehmen, die ihm eine schwache grüne Farbe geben. Ein Theil des Wachses scheidet sich beim Erkalten wieder aus, während ein anderer darin bleibend aufgelöst ist.

5) Läßt man Myrthenwachs mit einer Auflösung von kaustischem Kali sieden, so wird die Flüssigkeit trübe, nach Verlauf von einiger Zeit aber erhebt sich der größte Theil des Wachses in flockiger Gestalt und fast ungefärbt auf die Oberfläche. Es bleibt davon nur sehr wenig in der Lauge aufgelöst, das man durch eine Säure daraus fällen kann. Der Theil des Wachses, der sich auf die Oberfläche erhebt, ist in eine seifenartige Substanz umgewandelt, es hat seine Entzündlichkeit, seine Schmelzbarkeit verloren und bildet mit Wasser eine milchige Auflösung, woraus es durch Säuren in weißen Flocken gefället wird, die man, nachdem sie gesammelt worden, fast von derselben Beschaffenheit findet, als das Wachs vor der Verbindung mit Kali hatte.

6) Das kaustische Ammonium zeigt mit dem Myrthenwachs Erscheinungen, die denen durch die feuerbe-

ständigen Alkalien bewirkten in vieler Hinsicht ähnlich sind. Wird seine Wirkung durch Wärme unterstützt, so entsteht eine undurchsichtige Auflösung, das Wachs wird seiner Farbe beraubt; der größte Antheil davon scheidet sich ab und ist in eine in warmen Wasser zum Theil auflösliche Substanz umgeändert, wiewohl sie es im geringern Maße ist, als die mit Kali entstandene.

7) Die mineralischen Säuren haben in der gewöhnlichen Temperatur wenig Wirkung auf das Myrthenwachs. Die Schwefelsäure löset nur eine kleine Menge davon mit brauner Farbe auf; in gemäßigter Wärme beträgt die Menge $\frac{1}{12}$. Es entsteht eine dicke dunkelbraune Masse, die beim Erkalten fast fest wird; von dem Wachs scheidet sich aber nichts aus. Die Salpeter- und Salzsäure scheinen wenig Wirkung darauf zu haben, selbst in der Wärme. In Berührung mit Salpetersäure einige Zeit im Flusse erhalten, wurde die grüne Farbe des Wachses in eine blaßgelbe verwandelt; die Säure aber blieb ungefärbt und schien nichts davon aufgelöst zu haben. Von der Salzsäure wird das Myrthenwachs, nach langer Digestion in derselben, lebhaft oranienroth gefärbt.

Nach diesen Erfahrungen kann man, wenigstens mit großer Wahrscheinlichkeit, die Stelle bestimmen, die dem Myrthenwachs in der chemischen Reihe der natürlichen Körper zukommt. Die Art seiner Entzündlichkeit, seine Schmelzbarkeit, seine Unauflöslichkeit im Wasser und sein Verhalten zu den Alkalien setzen es offenbar mit den fetten Oelen in Beziehung, während seine Textur, seine Consistenz und besonders sein Verhalten zum Alkohol und

Aether eine Aehnlichkeit mit den Harzen anzeigen. Man kann demnach das Myrthenwachs als ein fettes Pflanzenöl ansehen, das durch die Wirkung des Sauerstoffs fest geworden ist. Es scheint zu den fetten Oelen in demselben Verhältniß zu stehen wie die Harze zu den ätherischen. Obgleich das Myrthenwachs selbst vegetabilischen Ursprungs ist, so giebt es doch unter den thierischen Substanzen einige, die in ihren chemischen Eigenschaften mehr damit übereinstimmen, als irgend eine vegetabilische: dahin gehört vorzüglich das Bienenwachs in mehreren seiner physischen und chemischen Eigenschaften. Auch das Wallrath, das sogenannte Fettwachs, welches man durch Einwirkung der Salpetersäure auf Muskelfaser erhält, und die krystallinische Substanz der Gallensteine nähern sich ihm in vielen Rücksichten.

Wir wollen hier eine gedrängte Vergleichung mit jeder dieser Substanzen aufstellen.

Bienenwachs.

In ihren physischen Eigenschaften unterscheidet sich diese Substanz von dem Myrthenwachs durch ihre Farbe und ihren Geruch, dadurch daß sie fettiger ist, zäher und weniger schmelzbar. Pearson und Nicholson haben den Schmelzgrad auf 142° F. bestimmt; Fourcroy setzt ihn schon bei 117°. Meine Versuche darüber stimmen mit denen der englischen Chemiker überein. Eben so wenig sind die Chemiker über die Wirkung des Alkohols auf diese Substanz einig. Fourcroy, Chaptal und Nicholson versichern, daß sie darin unauflöslich

ständigen Alkalien bewirken in vieler Hinsicht ähnlich sind. Wird seine Wirkung durch Wärme unterstützt, so entsteht eine undurchsichtige Auflösung, das Wachs wird seiner Farbe beraubt; der größte Antheil davon scheidet sich ab und ist in eine in warmen Wasser zum Theil auflösliche Substanz umgeändert, wiewohl sie es im geringern Maße ist, als die mit Kali entstandene.

7) Die mineralischen Säuren haben in der gewöhnlichen Temperatur wenig Wirkung auf das Myrthenwachs. Die Schwefelsäure löset nur eine kleine Menge davon mit brauner Farbe auf; in gemäßigter Wärme beträgt die Menge $\frac{1}{12}$. Es entsteht eine dicke dunkelbraune Masse, die beim Erkalten fast fest wird; von dem Wachs scheidet sich aber nichts aus. Die Salpeter- und Salzsäure scheinen wenig Wirkung darauf zu haben, selbst in der Wärme. In Berührung mit Salpetersäure einige Zeit im Flusse erhalten, wurde die grüne Farbe des Wachses in eine blaßgelbe verwandelt; die Säure aber blieb ungefärbt und schien nichts davon aufgelöst zu haben. Von der Salzsäure wird das Myrthenwachs, nach langer Digestion in derselben, lebhaft oranienroth gefärbt.

Nach diesen Erfahrungen kann man, wenigstens mit großer Wahrscheinlichkeit, die Stelle bestimmen, die dem Myrthenwachs in der chemischen Reihe der natürlichen Körper zukommt. Die Art seiner Entzündlichkeit, seine Schmelzbarkeit, seine Unauflöslichkeit im Wasser und sein Verhalten zu den Alkalien setzen es offenbar mit den fetten Oelen in Beziehung, während seine Textur, seine Consistenz und besonders sein Verhalten zum Alkohol und

Aether eine Aehnlichkeit mit den Harzen anzeigen. Man kann demnach das Myrthenwachs als ein fettes Pflanzenöl ansehen, das durch die Wirkung des Sauerstoffs fest geworden ist. Es scheint zu den fetten Oelen in demselben Verhältniß zu stehen wie die Harze zu den ätherischen. Obgleich das Myrthenwachs selbst vegetabilischen Ursprungs ist, so giebt es doch unter den thierischen Substanzen einige, die in ihren chemischen Eigenschaften mehr damit übereinstimmen, als irgend eine vegetabilische: dahin gehört vorzüglich das Bienenwachs in mehreren seiner physischen und chemischen Eigenschaften. Auch das Wallrath, das sogenannte Fettwachs, welches man durch Einwirkung der Salpetersäure auf Muskelfaser erhält, und die krystallinische Substanz der Gallensteine nähern sich ihm in vielen Rücksichten.

Wir wollen hier eine gedrängte Vergleichung mit jeder dieser Substanzen aufstellen.

Bienenwachs.

In ihren physischen Eigenschaften unterscheidet sich diese Substanz von dem Myrthenwachs durch ihre Farbe und ihren Geruch, dadurch daß sie fettiger ist, zäher und weniger schmelzbar. Pearson und Nicholson haben den Schmelzgrad auf 142° F. bestimmt; Fourcroy setzt ihn schon bei 117°. Meine Versuche darüber stimmen mit denen der englischen Chemiker überein. Eben so wenig sind die Chemiker über die Wirkung des Alkohols auf diese Substanz einig. Fourcroy, Chaptal und Nicholson versichern, daß sie darin unauflöslich

sey; Pearson behauptet das Gegentheil, und nach meinen Versuchen muß ich letzterm beistimmen [13]. Indessen scheint er das Bienenwachs in kleinerer Menge aufzunehmen, als das Myrthenwachs. Beim Erkalten verhält sich die Auflösung ganz, wie von der des letztern angegeben worden. Auch in siedendem Aether löst sich das Bienenwachs langsamer und in geringerer Menge auf, die kaum auf $\frac{1}{10}$ des Gewichts des Aethers steigt. Das kaustische Kali wirkt auf das Bienenwachs auf dieselbe Weise, wie auf das Myrthenwachs, es versetzt dasselbe in einen seifenartigen Zustand und macht es dadurch in Wasser auflöslich; die Wirkung scheint aber weniger stark und die Umänderung weniger vollständig zu seyn. Das kaustische Ammonium bildet mit dem Bienenwachs im Sieden sogleich eine Emulsion, die der mit dem Myrthenwachs einigermaßen ähnlich ist. In dem Maße, wie das Gemisch erkaltet, erhebt sich der größte Theil des Wachses in flockiger Gestalt auf die Oberfläche, und es scheint eine so feste Verbindung mit dem Ammonium eingegangen zu seyn, daß seine Textur und sein Geruch zerstört, die Schmelzbarkeit und Entzündlichkeit vermindert sind; es ist auch jetzt noch im Wasser wenig oder gar nicht auflöslich.

Wallrath.

Die stets krystallinische Beschaffenheit dieser Substanz unterscheidet sie auffallend von den vorhin beschriebenen. Auch

13) Es kömmt hier, so wie in vielen ähnlichen Fällen, bloß darauf an, ob der Alkohol rein oder noch wasserhaltig ist. G.

Auch ist sie schmelzbarer als eine von beiden; es herrscht aber eine große Verschiedenheit in den Angaben des Wärmegrades, bei welchem sie flüssig wird: Fourcroy bestimmt ihn auf 98° oder selbst noch etwas niedriger, Nicholson auf 133° und ich habe ihn stets zu 112° [14]) gefunden. Vielleicht fand wirklich eine Verschiedenheit in den zu diesen Versuchen gebrauchten Wallrathproben statt. Die Auflöslichkeit des Wallraths im Alkohol ist sehr geringe: es erfordert davon, nach meinen Versuchen, das 150fache Gewicht desselben im Sieden, welches Verhältniß dem von Fourcroy angegebenen nahe kommt; beim Erkalten fällt alles wieder heraus. Von erwärmtem Aether wird es schnell aufgelöst und daraus beim Erkalten in so großer Menge wieder ausgeschieden, daß das Ganze in eine feste krystallinische Masse verwandelt zu seyn scheint. Erwärmtes Terpentinöl löst es gleichfalls sehr leicht auf, läßt es aber, wie es erkaltet, wieder fallen. Es verbindet sich schnell mit kaustischem Kali und das entstandene Gemisch ist in warmen Wasser vollkommen auflöslich. Das Kali scheint auf das Wallrath eine stärkere Wirkung auszuüben, als auf eine der beiden Wachsarten. Das Ammonium scheint in der gewöhnlichen Temperatur nicht auf das Wallrath zu wirken, aber im Sieden vereinigt es sich leicht damit und bildet eine Emulsion, die beim Erkalten oder durch Zusatz von Wasser nicht zersetzt wird; Säure fällt sie aber sogleich. Die mineralischen

14) Dann wäre es aber weniger leichtflüssig als das Myrthenwachs. G.

Säuren zeigen bei ihrer Einwirkung auf das Wallrath keine bemerkenswerthe Erscheinung.

Fettwachs.

Ich verschaffte mir eine gewisse Menge dieser Substanz, indem ich Muskelfaser mit verdünnter Salpetersäure digeriren ließ. Sie wurde nachher mit Wasser ausgewaschen, um alle noch etwa anhängende Säure fortzuschaffen, worauf sie von hellgelber Farbe, ungefähr von der Consistenz des Talgs und im Innern ganz gleichartig war. In Hinsicht der Temperatur, bey welcher das Fettwachs schmilzt, findet dieselbe Ungewißheit statt, als bey den bisher untersuchten Substanzen. Fourcroy bestimmt sie zu 110° [15]); Nicholson zu 127°; Rees, in seiner Encyclopädie, 7° unter dem Schmelzpunkt des Wallraths, welches, so wie ich letztern bestimmt habe, 105° betragen würde. Ich habe indessen in meinen Versuchen mit dieser Substanz gefunden, daß sie bei 92° flüssig wird. Der Alkohol löst sie in der gewöhnlichen Temperatur nur in geringer Menge auf, in mäßiger Wärme aber sehr reichlich; nach Fourcroy nimmt er, im Sieden, sein eigenes Gewicht, oder noch drüber, ein, wovon sich beim Erkalten nur $\frac{1}{4}$ oder $\frac{2}{3}$ wieder absetzen. Es findet wahrscheinlich einiger Unterschied in der chemischen Beschaffenheit des

15) Herr Bostock scheint in Hinsicht Fourcroy's im Irrthum zu seyn. Dieser giebt Annales de Chimie T. VIII. P. 66. den Schmelzpunkt auf 42° R. an, welches 127° F. entspricht und also mit Nicholson's Angabe übereinstimmt.

Anm. d. f. U.

Fettwachses Statt, je nach dem Verfahren, wodurch man es erhält, oder nach der Schnelligkeit, womit es sich bildete: in meinen Versuchen war die Menge, die der Alkohol davon auflösen konnte, zwar sehr beträchtlich, doch sichtlich geringer als Fourcroy angiebt; die größte Menge setzte sich beym Erkalten wieder ab, und der Rest konnte durch Wasser ausgeschieden werden. Das Fettwachs wird durch diese Operation fast ganz weiß, während der Alkohol eine dunkelgelbe Farbe annimmt. Der Aether löst im Kalten wenig vom Fettwachs auf, im Sieden aber ungefähr $\frac{1}{4}$ seines Gewichts, wovon der größte Antheil sich beim Erkalten wieder abscheidet. Das so abgesetzte Fettwachs ist fast weiß und der Aether hat eine gelblich grüne Farbe angenommen. Die kaustischen feuerbeständigen Alkalien und das Ammonium üben auf diese Substanz eine ähnliche Wirkung aus, als in den vorigen Beispielen: sie bilden damit in der Wärme eine seifige Emulsion von röthlich brauner Farbe, die mit Wasser ohne Zersetzung mischbar ist. In Ammonium ist sie, ohne mitwirkende Wärme, nur sehr wenig auflöslich, wodurch sich das Fettwachs von den vorhin untersuchten Substanzen, so wie von der krystallinischen Substanz der Gallensteine unterscheidet. Im Ganzen ist das Fettwachs entzündlicher, schmelzbarer und wird von den verschiedenen Substanzen leichter angegriffen, als eine der bisher betrachteten.

Krystallinische Substanz der Gallensteine.

Es bleiben mir nun noch vergleichende Versuche mit der eben genannten Substanz zu machen übrig und glück-

licher Weise war ich im Besitz zweier solcher Steine, die ich vom Dr. Gerard allhier (Liverpool) erhalten hatte. Sie waren sich ihrer äußern Beschaffenheit und ihrem Gefüge nach ähnlich und von fast gleicher Größe. Der, den ich der Prüfung aussetzte, hatte eine polyedrische unregelmäßige Gestalt, deren Ecken und Hervorragungen abgestumpft waren; er war etwas spröde und von ocherbrauner Farbe. Sein spec. Gew. betrug ungefähr 0,9000 und er wog 16 Gr. Nach dem Zerbrechen fand ich, durchs Mikroskop gesehen, daß er einen Kern hatte, der aus Strahlen bestand, die von einem Mittelpunkt ausgingen, um welchen sich eine Rinde befand, die aus 4 — 5 dünnen Schichten zusammengesetzt war. Man erkannte deutlich zwei verschiedene Substanzen: die eine war weiß, glänzend und von krystallinischem Gefüge, und bestimmte die ganze Structur; die andere bestand in einer gewissen Menge gefärbter, dunkler Theilchen, die unregelmäßig in den Zwischenräumen der erstern vertheilt waren. Ich mußte daraus schliessen, daß dieser Stein von der Beschaffenheit derjenigen sey, von welchen Fourcroy sagt, daß sie aus einer eigenthümlichen krystallinischen Substanz und Theilchen von verdickter Galle beständen, die in abweichendem Verhältnisse mit einander gemengt wären. Die krystallinische Substanz ist schmelzbar und entzündlich; der Temperaturgrad aber, bey welchem sie flüssig wird, ist noch nicht genau bestimmt: in siedendem Wasser wird sie noch nicht einmal weich. Der Alkohol hat in der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre gar keine Wirkung darauf, im Sieden hingegen löst er sie leicht auf.

Nach Fourcroy erfordert sie 19 Theile davon; in dem Falle jedoch, den ich untersuchte, nahm der Alkohol sicher nicht mehr als $\frac{1}{30}$ davon auf. So wie die Auflösung erkaltet, setzt sich jene Substanz in Gestalt weißer glänzender Körnchen, mit dünnen Blättchen gemengt, wieder ab. Der Aether löst sie in der Kälte langsam auf, schneller in der Wärme; der größte Theil setzt sich beim Erkalten ab, der Rest kann durch Wasser ausgeschieden werden. Läßt man die Auflösung an der Luft gelinde verdunsten, so wird diese Substanz an den Wänden des Gefäßes in Gestalt schöner strahlenförmiger Krystalle abgesetzt. Das Terpentinöl wirkt darauf nur schwer, scheint jedoch eine kleine Menge davon aufzulösen, wenn es einige Zeit siedend damit in Digestion gesetzt wird. Kaustisches Kali wirkt in der Wärme darauf, und das Resultat ihrer Verbindung scheint von derselben Beschaffenheit zu seyn, als die vorhin untersuchten Wachsarten gaben. Das Ammonium scheint, selbst siedend, wenig oder gar keine Anziehung darauf zu äußern.

Nach dem Ausfall mehrerer von mir angestellter Versuche kann ich nicht der Meinung des Dr. Powel seyn, welcher meint, daß die fixen Alkalien auf diese besondere Substanz keine Wirkung äußerten, und ich habe hierin Fourcroy auf meiner Seite. Die Salpetersäure wirkt schnell auf diese Substanz und besonders in der Wärme. Während dieser Einwirkung entwickelt sich Salpetergas; etwas davon bleibt in der Flüßigkeit aufgelöst und kann daraus durch Kali gefällt werden; der größte Theil jedoch erhebt sich beim Erkalten der Flüssigkeit in Gestalt von

Oeltropfen, die allmählig fest werden, auf die Oberfläche. Das krystallinische Gefüge ist jetzt zerstöhrt und die Konsistenz gleicht der eines Pflanzenharzes; Wasser löst diese besondere Substanz nicht auf, scheint sie aber etwas spröder und zerreiblicher zu machen. Alkohol löst sie in mäßiger Wärme auf und läßt sie beim Zusatz von Wasser als ein graues Pulver wieder fallen. Aether löst sie schnell in gewöhnlicher Temperatur auf, und Wasser scheidet sie daraus in Gestalt von Oeltropfen wieder ab. Durch Verdunsten der Flüssigkeit abgesetzt, zeigt sie keine Spur von krystallinischem Gefüge. Kaustisches Kali wirkt schon in der Kälte auf diese besondere Substanz und siedend löst es sie noch leichter auf; die Auflösung hat eine röthlichbraune Farbe. Sie wird durch Wasser nicht gefällt, aber Schwefelsäure scheidet ein graues Pulver daraus ab. Ammonium wirkt ungefähr auf dieselbe Weise, wiewohl meinem Bedünken nach etwas stärker; diese Auflösung ist ebenfalls röthlichbraun, der Niederschlag durch Schwefelsäure aber glänzend gelb. Demnach scheint die Substanz der Gallensteine durch die Einwirkung der Salpetersäure offenbar ihre Eigenschaften verändert zu haben. Diese zerstöhrt gänzlich ihre krystallinische Beschaffenheit und macht sie im Aether und in den Alkalien auflöslicher. Man hat angenommen, daß sie durch diese Behandlung dem Fettwachs aus der Galle ähnlicher werde; sie ist aber davon noch darin verschieden, daß sie nicht im mindesten im Wasser auflöslich ist.

Diese Bemerkungen über die krystallinische Substanz der Gallensteine beweisen, daß dieselbe in mehreren bedeu-

tenden Umständen von dem Wallrath und dem Fettwachs, womit man sie verglichen hat, abweicht. Und dann überhaupt, daß die eben untersuchten 5 Substanzen, obwol sie einige gemeinschaftliche Eigenschaften besitzen und im Aeußern eine gewisse Aehnlichkeit haben, doch in ihrer chemischen Natur von einander abweichen. Muthmaßlich bestehen sie alle aus denselben Elementen, aber in verschiedenem Verhältnisse und mit verschiedenen Graden von Anziehung unter einander verbunden.

Lavoisier lehrte uns zuerst die Mischung des Oels kennen, und bewies dessen Zusammensetzung aus Wasserstoff und Kohlenstoff. Dieser große Naturforscher zeigte auch, daß das Wachs durch ein größeres Verhältniß von Kohlenstoff sich vom Oel unterscheide; es ist alle Veranlassung, auch einen gewissen Antheil Sauerstoff darin zu vermuthen. Man kann annehmen, daß die oben untersuchten fünf Substanzen in dem Verhältniß der drei Grundstoffe, des Sauerstoffs, Kohlenstoffs und Wasserstoffs von einander abweichen; bey dem gegenwärtigeu Zustande unserer Kenntniße aber ist es uns nicht möglich, zu bestimmen, in wie weit die individuellen Eigenschaften von den verschiedenen Verhältnissen bestimmt werden können: man hat angenommen, daß ein Zusatz von Kohlenstoff einen Körper weniger schmelzbar und zugleich auflöslicher in Alkohol mache. Wir finden jedoch in den vorbeschriebenen Versuchen, daß das Fettwachs, welches die schmelzbarste Substanz ist, zugleich auch im Alkohol am auflöslichsten ist. Dies hängt wahrscheinlich in diesen Fällen

eben so sehr von dem Zustande der Verbindung der Bestandtheile ab, als von ihren Verhältnissen.

IV. Untersuchungen des Saftes der Papaya-Feige.

1. Notiz über den Papayasaft [16];

von C. L. Cadet.

Der Bürger Vauquelin hat bereits den Papayasaft (Carica papaya L.), den man in Indien gegen den Bandwurm anwendet, analysirt [17]. — Herr Roch, Chirurgus von Isle de France, schickte mir verschiedene Proben von dem zur Trockne abgedunsteten und eine Flasche mit dem flüssigen Safte. Da der Bürger Vauquelin nur mit dem concreten Safte gearbeitet hat, so hielt ich es für interessant, diese Substanz auch im flüssigen Zustande zu untersuchen. Die gut verstopfte und verpichte Flasche, die den Saft enthielt, war nicht ganz voll. Beim Aufmachen derselben wurde der Pfropfen mit Gewalt herausgeworfen; das Gas, welches sich entwickelte, erkannte ich bei der Untersuchung als Kohlensäure. Die wie Milch

[16]) Aus Annales de Chimie T. 49. (Ventose XII.) P. 250 — 256.

[17]) Scherer's Journal der Chemie Bd. 10. S. 492.

weiße und undurchsichtige Flüssigkeit dunstete einen unerträglichen Geruch aus, der dem des stinkenden Asands ziemlich ähnlich, aber noch heftiger und widriger war; nach und nach nahm derselbe ab. Die milchige Flüssigkeit röthete die Lackmustinctur sehr stark, was die wäßrige Auflösung des concreten Saftes nicht thut; ihr Geschmack war scharf, hinten nach zuckrig. Der concrete Saft besitzt diese Schärfe nicht.

Bringt man den Papayasaft auf ein Filter, so läuft eine durchsichtige gräuliche Flüssigkeit, wie geklärte Molken, ab und auf dem Filter bleibt eine weiße Gerinnung, die einen fettigen Geschmack hat, in kalten und warmen Wasser unauflöslich ist, an der Luft braun wird, auf glühenden Kohlen sich aufbläht, und der käsigen Substanz ähnlich ist.

Der concrete Saft giebt bei der Destillation, in freiem Feuer aus einer Glasretorte, eine große Menge krystallisirtes kohlensaures Ammonium, ein stinkendes Oel, und es entwickelt sich eine große Menge kohlensaures Gas und Kohlenwasserstoffgas; in der Retorte bleibt eine voluminöse, glänzende Kohle, wie von einer thierischen Substanz zurück. Eingeäschert ließ diese Kohle phosphorsauren Kalk und freien Kalk zurück, wie der Bürger Vauquelin gefunden hat.

Ich destillirte flüssigen Papayasaft bey sehr gelindem Feuer aus dem Sandbade; er gerann und es destillirte eine geschmacklose Flüssigkeit, die keine saure Beschaffenheit besaß. Ich hielt mit der Destillation an und brachte den Inhalt der Retorte auf ein Filter um die ge-

ronnene Substanz auszuscheiden. Die Flüssigkeit war weit saurer als vorher; ich sättigte einen Antheil davon mit Kali, ließ sie verdunsten und goß Alkohol auf den Rückstand, der etwas extractive und zuckrige Substanz auflöste, ohne das gebildete Salz aufzunehmen. Dieses zeigte mir bey der Untersuchung alle Kennzeichen des äpfelsauren Kalks: der Luft ausgesetzt zog es schnell die Feuchtigkeit an und fällte das salpetersaure Quecksilber und salpetersaure Silber.

Einen andern Antheil von dieser sauren Flüssigkeit versetzte ich mit Alkohol, der daraus eine weisse Substanz schied, die im Wasser gänzlich auflöslich war, durch essigsaures und salpetersaures Blei und salpetersaures Quecksilber gefällt wurde, auf die Oberfläche eines Körpers gestrichen eine Art von trocknem und glänzendem Firniß zurück ließ, und eingetrocknet die Durchsichtigkeit, das Ansehen und den Geschmack eines Gummi erhielt. Mit Salpetersäure behandelt gab diese Substanz keine Kleesäure. Kurz sie bestand in äpfelsaurem Kalk, demjenigen vollkommen ähnlich, den man vermittelst Alkohol aus dem geklärten Safte des Hauslauchs erhält.

Endlich fällte ich einen dritten Antheil der erwähnten Flüssigkeit mit essigsaurem Blei, behandelte den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure und erhielt so Aepfelsäure.

Auch aus der filtrirten Auflösung des concreten Saftes fällt Alkohol ebenfalls äpfelsauren Kalk, was mir zu beweisen scheint, daß die Existenz der Aepfelsäure nicht von der Gährung des flüssigen Saftes abhängig ist.

Die weiße concrete Substanz, die dem Papayasaft die milchige Beschaffenheit giebt, besitzt nicht, wie man geglaubt hat, die Charactere des Eiweiß- oder Faserstoffes sondern die der käsigen Substanz: sie verhält sich gegen Alkalien, Säuren und in der Destillation ganz wie diese. Die Gegenwart der käsigen Substanz in einem Gewächse darf nicht in Verwunderung setzen: Proust hat sie bereits in der Mandelmilch gefunden.

Eben diese concrete Substanz giebt auch den phosphorsauren Kalk und das Ammonium, wodurch sie sich ausnehmend den thierischen Substanzen nähert. Der flüssige Papaya-Saft, wie die Auflösung des concreten, enthalten also zwei merkwürdige Substanzen:

Die eine, die auf dem Filter zurückbleibt, ist käsige Substanz, die ohne Zweifel mit einer geringen Menge Eiweißstoff verbunden ist: die zweite ist äpfelsaurer Kalk, mit überschüssiger Aepfelsäure in dem flüssigen Safte; ohne diesen Ueberschuß in dem trocknen.

2. Analyse des Papayasaftes[18])

von Vauquelin.

Ich habe vor ungefähr einem Jahre das Resultat einiger Versuche über den Papayasaft, den Herr de Cossigny aus Isle de France mitgebracht hatte, bekannt gemacht; da ich aber nur eine kleine Menge davon

18) Annales de Chimie T. 49. (Nr. 147.) P. 295 — 305. G.

besaß, so konnte ich meine Versuche nicht hinreichend vervielfältigen um alle Eigenschaften desselben kennen zu lernen. Eine neue Menge davon, die ich von Herrn Roch erhielt, setzte mich in Stand, diese Versuche wieder vorzunehmen und weiter zu verfolgen, wovon ich hier die Resultate mittheile.

Herr Roch brachte diesen Saft in dreierlei Zustande mit: 1) im festen Zustande, als gelblichweiße Tropfen, die an der Sonne getrocknet waren; 2) im natürlichen Zustande als Saft in gut verstopften Flaschen; 3) im Zustande dieses Saftes, der, um ihn vor dem Verderben zu verwahren, mit Zucker versetzt worden.

So wie dieser Saft aus dem Baume fließt, ist er weiß, wie Milch; in einigen Minuten gerinnt er: es sondern sich weiße Flocken gleich frischem Käse ab, die in der dann klaren Flüssigkeit schwimmen. Er ist in allen Theilen des Baums verbreitet, die unreifen Früchte aber geben den meisten; nach der Reife enthalten sie aber nichts mehr davon.

Untersuchung des festen Papayasaftes.

Der an der Sonne verdickte Papayasaft ist gelblichweiß; einige Stellen sind rein weiß und halbdurchsichtig. Wenn er recht trocken ist, ist er brüchig und läßt sich leicht pulvern, schmilzt leicht im Munde und bringt darin einen besondern Eindruck hervor, der den Speichel erregt. Er zieht sehr stark die Feuchtigkeit aus der Luft an und wird zu einer leimigen Masse, die sich mit Schim-

mel bedeckt, wenn sie in diesem Zustande einige Zeit an einem dunkeln Orte gelassen wird.

Er löst sich in kaltem Wasser leicht auf, noch schneller und reichlicher in lauem. Wird die concentrirte Auflösung bis zum Sieden erhitzt, so trübt sie sich und gerinnt; es scheidet sich aber nicht alles aus, denn sie wird nach dem Sieden durch Säuren noch stark gefällt.

Die Auflösung röthet nicht das Lackmuspapier: es ist also keine freie Säure in dem Safte; Alkohol, den man in großer Menge derselben zusetzt, fällt das Aufgelöste vollständig und ohne daß es eine Veränderung erlitten hätte.

Die Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure fällen diese Auflösung reichlich; die oxydirte Salzsäure aber macht sie nicht violett, wie wir weiter unten von dem flüssigen Safte hören werden, woraus sich ergiebt, daß das Prinzip, welches diese Farbe giebt, entweder beim Eintrocknen des Saftes verdunstete, oder, was wahrscheinlicher ist, während der Gährung, in die der Saft getreten war, sich entwickelte.

Auf glühenden Kohlen brennt der eingetrocknete Saft unter gelindem Knistern, wobei er sich zusammen zieht und, wie thierische Substanzen, einen sehr stinkenden ammoniakalischen Geruch ausdunstet.

In der Destillation giebt er viel kohlensaures Ammonium und ein dickes schwarzes Oel, das zum größten Theil in einer zugleich übergehenden braunen Flüssigkeit zu Boden sinkt. Es bleibt eine leichte, schwer einzu-

äschernde Kohle zurück, die durch Einäschern etwas Kalk und phosphorsauren Kalk giebt.

Beim Auflösen des eingetrockneten Saftes im Wasser bleibt eine kleine Menge einer weißen flockigen Substanz übrig, die der Auflösung durchaus widersteht, in der Wärme aber leicht schmilzt und mit Verbreitung eines brenzlichen Fettgeruchs brennt.

Läßt man die Auflösung des eingetrockneten Papayasaftes einige Zeit ruhig an der Luft stehen, so zersetzt sie sich und nimmt einen stinkenden Geruch, wie thierische Substanzen an.

Alkohol, den man über gepülvertem Papayasaft sieden läßt, löst daraus eine geringe Menge einer Substanz auf, die Wasser daraus fällt und dadurch die Flüssigkeit milchig macht. Es scheint, daß dieser Erfolg von der vorhin erwähnten fettigen Substanz herrührt; sie ist aber nur in geringer Menge vorhanden.

Durch Destillation mit schwacher Salpetersäure im pneumatischen Apparat gab der concrete Papayasaft eine große Menge Gas, welches aus Kohlensäure und Stickgas bestand; er löste sich in der Säure auf und die Flüssigkeit erhielt eine gelbe Farbe und einen ausnehmend bittern Geschmack. Nach einigem Sieden zeigte sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Schichte geschmolzenes Fett. Auch bildete sich in dieser Operation eine grosse Menge oxygenirter Blausäure und Sauerkleesäure.

Untersuchung des flüssigen Papayasaftes, der in einer Flasche ohne Zusatz aufbewahrt worden.

In dem Augenblick, da der Pfropfen von der Flasche genommen wurde, entwickelte sich mit großer Heftigkeit ein Gas, welches einen Theil der Flüssigkeit, in Schaum verwandelt, auf eine große Strecke fortschleuderte. Ich fand, daß dieses Gas Kohlensäure war, welche sich ohne Zweifel durch Zersetzung einiger Bestandtheile des Saftes gebildet hatte und in der Flasche zusammengedrückt war. Es schwammen Stücke einer weißen Substanz, frischem Käse ähnlich, in der Flüssigkeit, die einen stinkenden, höchst unangenehmen Geruch, wie ich ihn sonst noch nicht gefunden habe, angenommen hatte. Sie hatte zugleich einen sauren, bittern und zusammenziehenden Geschmack und röthete das Lackmuspapier. Sie ließ sich leicht filtriren und wurde klar; so filtrirt besaß sie denselben Geruch und Geschmack als vorher; Säuren machten sie zu einer sehr dicken Masse gerinnen, die große Aehnlichkeit mit gekochtem Eiweiß hatte. Oxydirte Salzsäure, zuerst in geringer Menge zugesetzt, ertheilte ihr eine sehr reine Rosenfarbe, die durch eine größere Menge in Violet überging und durch eine noch größere ganz zerstört wurde. Einige Zeit nach der Entwickelung dieser Farbe entsteht in der Flüssigkeit ein eben so, aber noch dunkler, gefärbter Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure bewirkte in diesem Safte ein dickes Magma, das von überflüssig zugesetzter Säure aufgelöst und durch Wasser wieder gefällt

wurde. Beim Zugießen der Schwefelsäure entwickelte sich ein schwach saurer Geruch.

Das kaustische Kali bewirkt in dem klaren Papayasaft einen weißen Niederschlag und entwickelt einen starken Geruch nach Ammonium, das ohne Zweifel mit irgend einer Säure in Verbindung war.

Die Flüssigkeit, zu welcher Kali gesetzt worden, nahm ebenfalls eine violette Farbe an, als nach dem Filtriren oxydirte Salzsäure zugesetzt wurde, und gewöhnliche Salzsäure bewirkte darin einen reichlichen Niederschlag.

Die käsige Substanz, die, wie ich oben erwähnte, in dem Safte schwamm, nahm beim Trocknen die Halbdurchsichtigkeit des Horns an; in der Hitze erweichte sie sich und stieß einen weißen Rauch aus, der den Geruch von verbranntem Fett hatte; in heißem Alkohol löste sie sich reichlich auf, wovon sich aber beim Erkalten ein Theil wieder ausscheidet. Diese Substanz, die offenbar fettartig ist, scheint von der Zersetzung des Papayasaftes selbst herzurühren, dessen Stickstoff sich mit Wasserstoff zu Ammonium verband, und der Sauerstoff mit Kohlenstoff zu Kohlensäure.

Die Sauerheit des flüssigen Papayasaftes rührt ohne Zweifel von der Veränderung desselben durch die erlittene Gährung her, da der trockne Papayasaft keine Anzeige auf Säure giebt. Obgleich man natürlich denken mußte, daß die Säure Essigsäure seyn werde, glaubte ich mich doch durch folgenden Versuch davon überzeugen zu müssen.

Der bei sehr gelinder Wärme zur Syrupsdicke abgedunstete Saft wurde mit dem vierfachen Gewicht Alkohol gemengt,

gemengt, der darin einen sehr reichlichen Niederschlag bewirkte. Dieser wurde abgesondert, mehrmahls mit neuem Alkohol ausgewaschen, und die zusammengegossenen Flüssigkeiten aus einer Retorte bey sehr gelinder Wärme abgezogen, bis der Rückstand zur Dicke eines Syrups gelangt war. Die zuletzt übergegangenen Antheile der Flüssigkeit waren merklich sauer und hatten, neben dem spirituösen, einen essigähnlichen Geruch.

Der Rückstand von der Destillation besaß eine braunrothe Farbe und einen merklich sauren Geschmack; die Alkalien bildeten darin keinen Niederschlag; entwickelten aber einen starken Ammoniumgeruch. Essigsaures Blei wurde davon nicht gefällt, wie es von Aepfelsäure geschieht; aber nachdem die vorstechende Säure durch Ammonium oder jedes andere Alkali abgestumpft war, erfolgte die Fällung.

Galläpfelaufguß bewirkte darin einen äußerst reichlichen Niederschlag.

Diesen Versuchen zu Folge scheint es demnach nicht, daß der in Gährung übergegangene Papayasaft Aepfelsäure enthält, wie Herr Cadet-Gassicourt angegeben hat, sondern vielmehr Essigsäure, die zum Theil mit Ammonium verbunden ist und eine ziemlich beträchtliche Menge des durch die Gährung veränderten Papayasaftes aufgelöst enthält.

Wahrscheinlich hat diese letztere Verbindung, die durch äussere Beschaffenheit und einige chemische Eigenschaften der Aepfelsäure etwas ähnelt, Herrn Cadet über diese getäuscht. Was mich vermuthen läßt, daß seiner Angabe

ein Irrthum zum Grunde liege, ist, daß ich mich überzeugt habe, der eingetrocknete Papayasaft enthalte keine Spur von Säure; und dann scheint es mir ungewöhnlich, daß sich durch die Gährung Aepfelsäure gebildet haben sollte: wenigstens haben wir kein Beispiel davon, sondern vielmehr vom Gegentheile, nämlich daß sie durch die Gährung zerstört wird.

Der weiße Niederschlag, den Herr Cadet aus der Auflösung des eingetrockneten Saftes vermittelst des Alkohols erhielt, ist eben so wenig äpfelsaurer Kalk, wie er glaubt, sondern der bloße unveränderte Saft, den der Alkohol vom Wasser trennt.

Der mit Zucker versetzte Papayasaft hatte gar keine Veränderung erlitten, denn nachdem der Zucker durch Alkohol davon geschieden worden, zeigte er mir alle Eigengenschaften des natürlichen getrockneten Saftes.

Meiner Meinung nach kann gar kein Zweifel darüber Statt finden, daß der Papayasaft eine sehr animalisirte Substanz sey; wenigstens hat er, wie man gesehen, alle Kennzeichen davon und giebt alle Producte derselben. Ich gestehe, daß er mit keiner der bekannten thierischen Substanzen vollkommne Aehnlichkeit hat; indessen glaube ich, daß er sich unter allen am meisten dem thierischen Eiweißstoff nähert, weil er, getrocknet, sich wie dieser im Wasser auflöst, weil seine Auflösung in der Wärme, durch Zusatz von Säuren, Alkalien, metallische Auflösungen, Galläpfelaufguß, Alkohol gerinnt, wie die Auflösung des letztern. Endlich so erhält man durch die Destillation, sowohl für sich als mit Salpetersäure, durchaus dieselben

Producte als von den am ausgezeichnetesten characterisirten thierischen Substanzen.

Es ist nicht die thierische Natur dieser Substanz überhaupt, worüber man sich wundern muß, denn der Saft von fast allen Pflanzen enthält dieselbe oder wenigstens eine sehr ähnliche, sondern über die Menge und Reinheit, in welchen sie in dem Papayasafte vorhanden ist; man findet in diesem nichts, was den vegetabilischen Character hat, und wäre diese Substanz gefärbt wie das Eiweiß des Bluts, das man durch Waschen des Blutkuchens erhält, so könnte man, wie ich in meiner frühern Abhandlung sagte, sie leicht mit einander verwechseln.

Der Papayasaft wird auf Isle de France und in andern Gegenden, wo dieser Baum wächst gegen den Bandwurm als ein, wie man versichert, unfehlbares Mittel angewandt; in Europa hat indessen seine Anwendung nicht den gleichen Erfolg gehabt, entweder weil diese Substanz mit der Zeit eine Veränderung erlitt, die ihre wurmwidrige Kraft zerstörte, oder weil man sie nicht in hinlänglich starken Gaben gegeben hatte.

3. Beobachtungen über die Analyse des Papayasaftes[19]).

(Aus einem Schreiben an die Redacteurs der Annales de Chimie)

von C. L. Cadet.

Obgleich ich mit dem Bürger Vauquelin, dessen Analysen das größte Zutrauen verdienen, nicht überein-

[19]) Annales de Chimie T. L. (Prair. XII.) P. 319 — 324.

stimme, so hege ich doch noch die Hoffnung, eine nützliche Arbeit geliefert zu haben, und ich hoffe jetzt zu beweisen, daß weder er noch ich, uns getäuscht haben.

Ich sagte, daß der Papayasaft Aepfelsäure enthalte; der Bürger Vauquelin hat bloß Essigsäure gefunden. Diese Verschiedenheit forderte mich zu neuen Versuchen auf; und diese zeigten mir, daß wir nicht so sehr von einander abwichen, als es scheint.

Da bei Bestrittenheit einer Thatsache zwei Beobachter mehr gelten, als einer, so bat ich Herrn Chevillot, Zögling und Freund des Herrn Thenard, diese Versuche mit mir fortzusetzen.

Wir fällten die nach der Destillation des Papayasaftes in der Retorte zurückgebliebene saure Flüssigkeit mit essigsaurem Blei. Der Niederschlag wurde ausgewaschen und nachher durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Wir erhielten eine säuerliche Flüssigkeit, welche essigsaures und salpetersaures Blei fällte, was die Essigsäure nicht that. Beim Abdampfen wurde sie zuletzt zu einer syrupähnlichen Masse; die, sich selbst überlassen, die Feuchtigkeit aus der Luft etwas anzuziehen schien.

Der Bürger Vauquelin meint, daß das, was ich für Aepfelsäure in dem Papayasaft halte, eine Verbindung von Essigsäure und Ammonium sey. Um uns hierüber Gewißheit zu verschaffen, lösten wir jene abgedunstete Flüssigkeit wieder in Wasser auf und sättigten sie mit kaustischem Kali. Es entwickelte sich kein Ammoniumgeruch, welches in dem gedachten Falle hätte geschehen müssen. Jetzt dampften wir die Saturation ab und

gossen Schwefelsäure darauf. Es entwickelte sich gar kein Geruch nach Essigsäure.

Wenn man alles dessen ungeachtet doch noch bei dem Glauben beharret, daß der Papayasaft keine Aepfelsäure sey, so hat man eine ganz ungewöhnliche Anomalie zu erklären. Ich glaube aber über die Bildung der Essigsäure, die der Bürger Vauquelin gefunden hat, einiges Licht verbreiten zu können; denn ich zweifle nicht, daß seine Analyse vollkommen genau sey.

Dieser Chemiker sagt, daß er durch Alkohol von der käsigen Substanz befreieten Papayasaft destillirt habe, und daß die zuletzt übergegangenen Portionen des Destillats einen merklichen Essiggeruch, neben dem spirituösen, gehabt hätten.

Ich dachte, ob nicht der Alkohol in der Destillationshitze eine Wirkung auf die Aepfelsäure haben mögte? Es schien mir interessant, dies zu untersuchen. Ich mischte demnach Aepfelsäure, die aus Zucker bereitet worden, mit vier Theilen Alkohol und destillirte bey gelinder Wärme. Die letzten Antheile der übergegangenen Flüssigkeit rötheten merklich die Lackmustinctur. Ich glaubte den Geruch von Essigsäure zu erkennen, wiewohl mit dem von Alkohol gemischt. Ich will nicht behaupten, daß es wirklich Essigsäure gewesen sey, indem eine zu geringe Menge vorhanden war, um sie mit Basen verbinden zu können; so viel ist aber gewiß, daß die übergegangene Flüssigkeit weder essigsaures noch salpetersaures Blei fällte, während die in der Retorte gebliebene Aepfelsäure diese Eigenschaft behalten hatte.

Der Papayasaft, den der Bürger Vauquelin und ich analysirt haben, war in Gährung übergegangen; nach den physischen Kennzeichen aber, die derselbe angiebt, verglichen mit den von mir beschriebenen, war die Gährung in beiden Flaschen nicht gleich weit vorgeschritten [20]. Ist nicht der Gedanke natürlich, daß in der einen sich Aepfelsäure gebildet habe, und daß in der andern diese Säure in Essigsäure umgeändert worden? Der Bürger Vauquelin bemerkt zwar ganz richtig, daß man noch nicht bemerkt habe, daß die Gährung Aepfelsäure hervorbringe; aber sicher zerstört sie dieselbe auch nicht, weil man diese Säure im Trauben-, Aepfel- und Birnwein antrifft. Ich glaube vielmehr, daß sie in der Gährung der meisten vegetabilischen Stoffe gebildet werde, daß sie aber, wenn nicht so bald als sie sich zeigt der Gährung ein Ziel gesetzt wird, schnell in Essigsäure übergehe, und daß man deshalb noch nicht Gelegenheit gefunden hat, ihre Existenz darzuthun.

Ich stütze meine Meinung auf folgende Versuche: ich ließ Zucker mit Bierhefe gähren. Sobald als die Flüssigkeit Anzeigen auf Säure gab, setzte ich essigsaures Blei hinzu, wusch den erhaltenen Niederschlag aus und zersetzte ihn mit verdünnter Schwefelsäure. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde geprüft: durch Verdunsten wurde sie zu einer Art von Gelee, wie die Aepfelsäure; sie fällte

20) Der Bürger Deyeux, der mehrere Flaschen mit Papayasaft besitzt, hat ebenfalls bemerkt, daß derselbe in ungleichem Grade zersetzt ist. C.

Kalkwasser, Barytwasser, das essigsaure und salpetersaure Blei und die Niederschläge waren in Essigsäure auflöslich. Dergleichen Eigenschaften nun hat nicht die Essigsäure, und ich würde jene Säure für Aepfelsäure halten, wenn es mir gelänge, sie vermittelst Salpetersäure oder oxydirter Salzsäure in Kleesäure umzuändern. Ich setze diese Arbeit noch fort, und habe große Hoffnung, daß mir diese Umänderung gelingen werde. Sollte dieß aber auch nicht vollständig gelingen, so wäre es doch immer sehr wahrscheinlich, daß die Bildung der Aepfelsäure der der Essigsäure vorhergehe.

V. Versuche über eine Flüssigkeit, die sich in dem von den Herrn Humboldt und Bonpland mitgebrachten Caoutschouk, aus der Castilloya elastica in Mexico, befand *).

Von Fourcroy und Vauquelin.

Die Flasche, worin das geronnene Caoutschuk enthalten war, wurde zerbrochen und letzteres auf einen Teller gelegt. Es hatte eine graulich weiße Farbe. Die Theilchen

*) Annales de Chimie T. LV. (Fruct. XIII.) P. 296—302.
R.

desselben zogen sich nach und nach, wie durch eine vom Mittelpunkt ausgehende Anziehung, zusammen, und es drang reichlich eine rothbraune Flüssigkeit in Tropfen heraus, die einen pikanten und bittern Geschmack hatte und das Lackmuspapier röthete. Als die Zusammenziehung dieser Substanz aufgehört zu haben schien und keine Flüssigkeit mehr heraus kam, wurde sie, um sie von allem Safte zu befreien und sie rein zu erhalten, in Wasser gethan, worin sie ihrer größern Leichtigkeit wegen schweben blieb. Einige Tropfen, welche zufällig auf Eisen fielen, nahmen sogleich eine schwärzliche Farbe an, so daß man Gerbestoff oder Galläpfelsäure darin vermuthete; allein Eisenauflösungen wurden dadurch nicht, wie durch jene Substanzen, schwarz gefärbt, sondern vielmehr dunkelgrün niedergeschlagen. Bei Prüfung dieser Flüssigkeit mit einigen Reagentien boten sich folgende Erscheinungen dar:

1., sie röthete das Lackmuspapier;

2., Leim wurde dadurch nicht coagulirt;

3., schwefelsaures Eisen wurde dadurch grün niedergeschlagen;

4., essigsaures Blei, salpetersaures Silber und Quecksilber gelblich weiß;

5., Alkohol machte sie zu braunen Flocken gerinnen;

6., bis zur Syrupsdicke abgeraucht und mit kochendem Alkohol behandelt, theilte sie diesem eine rothe Farbe mit. Beim Erkalten ließ der Alkohol eine weißliche pulverige Substanz fallen, welche folgende Eigenschaften zeigte. a) sie war geschmacklos; b) in noch feuchtem Zustande in Alkohol auflöslich; c) beinahe unauflöslich in

Wasser; d) röthete die Lackmustinktur; e) verbrannte wie thierische Stoffe, blähte sich auf und verbreitete einen stinkenden und amoniakalischen Geruch; f) hinterließ nach dem Verbrennen fast gar keine Asche; g) verband sich leicht mit den Alkalien, aus denen sie nachher durch Säuren wieder gefällt wurde; h) die alkalischen Auflösungen schlugen die Eisenauflösungen grün nieder.

Beim Verdampfen des Alkohols setzte sich eine neue Portion eines, dem durch Erkalten abgeschiedenen ähnlichen, Stoffs in Form gelblich weißer Flocken ab. Allein im Alkohol blieb noch ein anderer Stoff zurück, der ihm eine gelblich rothe Farbe und eine beträchtliche Bitterkeit mittheilte, und sich nicht von ihm absonderte. Folgende sind die Eigenschaften jenes Stoffes: 1, er hat einen außerordentlich bittern Geschmack, dem der Aloe oder der Coloquinten ähnlich; 2, ist auflöslich im Wasser. Seine Auflösungen theilen dem schwefelsaurem Eisen eine smaragdgrüne Farbe mit, ohne einen Niederschlag zu bilden; 3, er röthet das Lackmuspapier stark; durch Schwefelsäure wird daraus, unter lebhaftem Aufbrausen, ein stechender, der concentrirten Essigsäure ähnlicher, Dunst entwickelt. Die Mischung dieser Substanzen wird durch Wasser zersetzt; 5, die wässerige Auflösung dieser Substanz wird durch Salpetersäure, Salzsäure u. s. w. in gelblichen Flocken coagulirt; 6, auf glühenden Kohlen bläht sie sich auf, und verbreitet, wie vegetabilische Substanzen, einen weißen und stechenden Dunst; 7, ist sie einmal aus dem Alkohol abgesondert und zur dicken Extractconsistenz gebracht, so löst sie sich nur in geringer

Menge wieder darin auf, theilt ihm jedoch eine schwache Farbe, und die Eigenschaft, Eisenauflösungen grün zu färben, mit; eine bestimmte Menge dieser Substanz, in Form eines Extracts, wurde in einem Platintiegel der Einwirkung der Hitze ausgesetzt. Sie blähete sich ganz besonders auf, verbreitete Anfangs einen stechenden Geruch nach Essigsäure, und gegen das Ende einen brenzlichen, schwach amoniakalischen. Die Kohle derselben war sehr zertheilt, verbrannte leicht, und so wie die Verbrennung fortschritt, wurde sie weicher und schien zu schmelzen. Diese Erscheinungen verriethen die Gegenwart einer alkalischen Substanz; das Schmelzen wurde unterbrochen, um das Alkali nicht zu verflüchtigen, dieses ausgelaugt und filtrirt. Die klare und farbenlose Flüssigkeit wurde abgedampft und gab 1,85 Grammen schwach kohlensaures Kali, mit salzsaurem Kali gemischt.

Was das Caoutschouk selbst betrifft, so ist es von dem gewöhnlichen nicht verschieden. Es ist sehr weiß, sehr elastisch, leichter als Wasser, bräunt sich leicht an der Luft, jedoch, wenn es gut ausgewaschen ist, weniger als das gewöhnliche Caoutschouk, welches anzuzeigen scheint, daß der größte Theil der Farbe desselben von einem Reste des braunen Saftes herrührt, welcher bei der erfolgten Austrocknung auf die Oberfläche kommt.

Der in Alkohol unauflösliche Theil des Caoutschouksaftes, welcher, wie oben erwähnt ist, durch denselben coagulirt war, löste sich leicht und vollkommen in Wasser auf. Die Auflösung desselben wurde durch Galläpfelaufguß nicht niedergeschlagen, welches anzuzeigen scheint,

daß er nicht animalischer Natur sey, ob er gleich durch die Destillation eine große Menge krystallisirtes kohlensaures Ammonium und ein dickes, rothes und stinkendes Oel, wie die animalischen Substanzen lieferte. Die Kohle desselben ließ beim Einäschern viel graue Asche zurück, welche aus Eisenoxyd, Kieselerde und etwas schwefelsaurem Kalk bestand

Aus diesen Versuchen folgt, daß der Saft, aus welchem sich das Caoutschouk bildet, zum wenigsten aus vier Substanzen zusammen gesetzt ist: die erste ist braun, unauflöslich in Alkohol, sowohl in warmen als kalten, sehr auflöslich im Wasser, giebt bei der trocknen Destillation viel Oel und kohlensaures Ammonium, wird aber doch nicht aus ihrer wässrigen Auflösung durch Gerbestoff, wie die thierischen Stoffe allgemein, niedergeschlagen und fällt die Eisenauflösung schmutzig grün; die zweite ist weiß, pülverig, geruch- und geschmacklos, auflöslich in siedendem Alkohol; aus welchem sie sich aber in der Kälte wieder absondert, ist unauflöslich im Wasser, aber auflöslich in kaustischem Alkali, aus welchem sie die Säuren wieder flockig niederschlagen, röthet das Lackmuspapier, und giebt endlich bei der Destillation viel Ammonium und Oel; dieses ist eine saure Substanz.

Die dritte ist gelb, bitter wie Aloe, in Wasser und Alkohol auflöslich, bei weitem reichlicher aber im letzterm, färbt die Eisenauflösungen grün, ohne sie niederzuschlagen, und giebt bei der Zersetzung ebenfalls etwas Ammonium.

Die vierte endlich ist saures essigsaures Kali, mit etwas salzsaurem Kali vermischt. Dies ist die essigsaure

Verbindung, welche, wie oben erwähnt ist, das Kali lieferte.

Es ist möglich, daß die freie Säure, die der Saft des Caoutschouks enthält, erst nach Ausfließung desselben, durch die Gährung, gebildet ist. Es wäre selbst möglich, daß die mit dem Kali verbundene eben so darin enthalten, und das Kali zuvor mit dem Caoutschouk verbunden gewesen wäre, das sich dann, so wie diese Gährung Statt hatte, von der Flüssigkeit absonderte. Dies alles kann jedoch nur eine Untersuchung des frischen Saftes aufklären. Wenn es sich aber so verhielte, so wäre die Auflösung des Caoutschouk in dem Safte der Bäume und seine Niederschlagung durch eine saure Gährung leicht einzusehen. Doch könnte diese Erklärung nicht auf alle Caoutschouk haltende Säfte passen; weil es unter ihnen welche giebt, die kein Alkali enthalten.

24.

Abhandlung
über
den Guano, oder den natürlichen Dünger der Südseeinseln nahe bey den Küsten von Peru.

(Vorgelesen den 5. Frimaire 13.)

von

Fourcroy und Vauquelin.

Uebersetzt*) von Dr. Meineke.

Herr Humboldt hat uns nach seiner Rückkehr eine eigene Substanz gegeben, die sich auf den Südseeinseln, bei den Küsten von Peru in pulverigen Lagen findet, und deren sich die Bewohner dieser Küsten als Dünger bedienen. Dieser berühmte Naturkundige dachte, nachdem er unsere Abhandlung über die Gegenwart der Urinsäure in den Excrementen der Vögel gelesen hatte, der Guano könne vielleicht von derselben Eigenschaft seyn, weil so viele Vögel diese Küsteninseln besuchen.

„Der Guano," sagt Herr Humboldt, „findet sich im Südmeere, auf den Inseln von Chinche, bei Pisco

*) Aus den Memoires de l'institut des sciences, lettres et arts. Paris, Baudouin. 1806. T. VI. p. 369 — 382. Eine vorläufige Nachricht darüber vom Hrn. v. Humboldt sehe man in d. Jour. Bd. 5. S. 232.

in sehr großer Menge; aber man trifft ihn auch auf den weiter nach Mittag gelegenen Küsten und Inseln, auf Ilo, Ipa und Arica an. Die Bewohner von Chancay, die mit dem Guano handeln, machen die Reise von den Inseln von Chinche hin und her in 20 Tagen. Die Ladung eines jeden Bootes beträgt 1500 bis 2000 Kubikfuß. Eine Vanega gilt auf Chancay 4 Livres Tournois, auf Arica 15 solcher Livres."

„Er bildet 50 bis 60 Fuß mächtige Lagen, die man wie ocherartige Eisengruben bearbeitet. Diese Inseln, werden von sehr vielen Vögeln, besonders Ardea und Phönicopterus, besucht, die da übernachten; aber ihre Excremente haben in 3 Jahrhunderten nur 4 bis 5 Linien mächtige Lagen bilden können. Sollte der Guano also wohl ein Erzeugniß von Revolutionen des Erdballs, wie die Steinkohle und das bituminöse Holz, seyn? Von dem Guano, der ein wichtiger Gegenstand des Handels ist, hängt die Fruchtbarkeit der sonst unfruchtbaren peruanischen Küsten ab. Funfzig kleine Nachen, die man Guaneros nennt, suchen beständig diesen Dünger auf und bringen ihn an die Küsten. Man riecht ihn schon eine Viertelmeile weit. Die Matrosen, die diesen Ammoniumgeruch schon gewohnt waren, empfanden nichts davon, aber wir mußten bey der Annäherung beständig niesen. Hauptsächlich ist der Guano ein vortreflicher Dünger für den Maïs. Die Indianer haben diese Methode den Spaniern mitgetheilt. Wirft man zu viel Guano auf den Maïs, so wird die Wurzel verbrannt und zerstört. Er ist gar zu oxydirbar: ein Stickstoff-

Hydrüre, da hingegen die übrigen Dünger mehr Kohlenstoff Hydrüren sind.“

Physische Eigenschaften.

Diese pulverige Substanz hat eine fahle gelbe Farbe, fast gar keinen Geschmack, und einen dem Biebergeil sehr ähnlichen Geruch, der sich dem des Baldrians etwas nähert.

Im Feuer wird sie schwarz, stößt weiße Dämpfe und einen brenzlichen Ammoniumgeruch aus.

Wasser löst etwas davon auf, wird röthlich und sauer.

Kali löst weit mehr auf, als Wasser, wobei sich viel Ammonium entwickelt. Diese Auflösung ist dunkelbraun.

Verhalten zum Wasser.

Fünf Grammen dieser Substanz wurden mit sehr viel kochendem Wasser ausgelaugt; die Lauge ließ beim Abdampfen ein fahlgelbes Pulver in reichlicher Menge zurück, das nur sehr wenig Geschmack und, wie die ganze Erde, noch denselben Geruch nach Biebergeil hatte. Etwas von diesem Pulver gab, mit ätzender Kalilauge vermischt, einen starken Ammoniumgeruch von sich, und löste sich gänzlich auf. Es enthält also ein ammoniakalisches Salz. Um zu wissen, ob es sich zum zweitenmal auflösen würde, oder ob die beim Verdampfen angewandte Hitze es nicht verändert hätte, wurde es nochmals mit kochendem Wasser behandelt, wo es sich wirklich gänzlich wieder auflöste. Es war also durchs Abdampfen nicht verändert.

Die Auflösung röthete Lackmuspapier sehr merklich, und ward beim Erkalten trübe. Sie schlug salpetersaures Silber, Quecksilber und Blei in gelblich weißen Flokken nieder, die sich in Salpetersäure, und selbst in vielem Wasser auflösten.

Um eine größere Menge von diesem sauren und ammoniakalischen Pulver zu bekommen, und seine Eigenschaften genauer untersuchen zu können, wurden 10 Grammen von dem Guano wiederholt mit sehr viel kochendem Wasser ausgewaschen. Nach dieser Operation blieben $5\frac{7}{10}$ Grammen zurück.

Diese wurden nun noch mit ätzendem Kali behandelt, dem sie eine falbe Farbe mittheilten und 0,8 Grammen am Gewicht verloren.

Die noch übrigen $4\frac{2}{10}$ Grammen brausten, mit Salzsäure digerirt, etwas auf, und färbten die Flüssigkeit falb. Der Rückstand, der blos rostiger Quarzsand zu seyn schien, wog nur noch $3\frac{4}{10}$ Grammen, die nach dem Kalciniren auf $3\frac{1}{10}$ Grammen zurückgebracht wurden, weil die Feuchtigkeit und die organischen Reste, die sie noch färbten, verjagt waren.

Die Lauge des Guano war, wie im ersten Versuche rothbraun und hatte saure Eigenschaften. Durch Destillation im Sandbade gab sie, die ganze Operation hindurch, Ammonium. Als sie etwa noch 3 Hektogrammen betrug, wurde sie in einer Schale zum Abkühlen hingestellt.

Nach

Nach 24 Stunden hatte sich ein beträchtlicher, fahlgelber Bodensatz gebildet, und auf der Oberfläche zeigte sich eine eben so gefärbte krystallinische Haut.

Der Bodensatz wurde von der Flüssigkeit durch ein Filter geschieden und diese abermals bis auf 30 Grammen verdampft. Beim Erkalten fiel, wie vorher, ein fahlgelbes Pulver, nur in größerer Menge. Beide Portionen wurden zusammen gemischt.

Die Mutterlauge hatte jetzt eine dunklere Farbe, röthete das Lackmuspapier stärker und schlug das Kalkwasser in häufigen weißen undurchsichtigen Flocken nieder. Durch ferneres Abdampfen und Erkalten gab diese Flüssigkeit Salzkrystalle, die einen scharfen Geschmack hatten, vor dem Löthrohre häufige ammoniakalisch-brennzliche Dämpfe verbreiteten, alsdenn unter starkem Phosphoresciren schmolzen, und ein selbst nach dem Erkalten durchsichtig bleibendes, Glas zurückließen.

Aus diesen Erscheinungen erhellet offenbar, daß die Mutterlauge der wäßrigen Auflösung des Guano ein Phosphorsalz mit alkalischer Grundlage enthält.

Auch sind darin ein schwefel- und salzsaures Alkali enthalten, denn sie giebt mit Barytsalpeter und mit Silberauflösung Niederschläge, welche die Salpetersäure nicht auflöst.

Außer diesen Stoffen enthält aber diese Mutterlauge auch noch eine freie und sehr starke Säure, wie die Wirkung auf das Lackmuspapier zu erkennen giebt. Zahlreiche und sichere Versuche zeigten, daß es Kleesäure war.

Weiter unten werden wir diese Säure kennen lehren, jetzt wollen wir die Eigenschaften des in der Guanolauge entstandenen Absatzes untersuchen.

Untersuchung des aus der Lauge durch das Erkalten abgesetzten Pulvers.

Diese pulvrige Substanz hat ein glänzendes, und an mehreren Stellen krystallinisches Ansehn. Die Farbe ist, wie die der ganzen Erde, wovon sie eigentlich herrührt, fahlgelb.

Vor dem Löthrohre verbrennt sie gänzlich ohne Asche zurückzulassen. Dabei giebt sie einen schwachen brenzlich-ammoniakalischen und nach Blausäure riechenden Geruch von sich, dem verbrannter Knochen oder des Urinextracts ähnlich.

In kaltem Wasser löst sie sich wenig, in kochendem hingegen leicht und in reichlicher Menge auf. Die Auflösung ist gelblich, hat fast gar keinen Geschmack, röthet aber doch die Lackmustinktur sehr stark, und schlägt essigsaures Blei, salpetersaures Silber und Quecksilber in etwas gefärbten Flocken nieder, welche Salpersäure gänzlich wieder auflöset.

In alkalischer Lauge löset sich dieses Pulver äußerst schnell auf, wobei es einen starken Ammoniumgeruch verbreitet und die Flüssigkeit dunkelbraun färbt.

Mit Schwefelsäure vermischt, giebt diese alkalische Auflösung, wenn sie etwas concentrirt ist, einen sehr dikken weißlichen Niederschlag, und dunstet einen stechenden Geruch aus, der beinahe dem einer schwachen Essigsäure ähnlich ist.

Diesen Erfahrungen zufolge, verhält sich das aus der wäßrigen Guanolauge beim Erkalten niedergefallene Pulver wie ein wahres säuerliches Salz, welches aus einer thierischen Säure, Ammonium, und wenig Kalk besteht. Wir pülverten und macerirten es mit sehr schwacher Salpetersäure, in der Hofnung, diese Säure würde beide Grundlagen aufnehmen und die Säure ungebunden und rein zurücklassen.

Nach einigen Stunden wurde filtrirt, die concrete Substanz ausgesüßt und die salpersaure Auflösung zur Trockne verdampft. Es zeigten sich gegen das Ende der Operation auf der Oberfläche der Schale sehr lebhaft rosenrothe Kreise. Durch zugesetztes Kali entwickelten sich aus dieser verdickten Flüssigkeit häufige ammoniakalische Dämpfe und mit Kleesäure gab sie unzweideutige Zeichen von Kalk.

Die Salpetersäure hat also zuverlässig wenigstens einen Theil des Ammonium und Kalks aufgenommen.

Die Eigenschaften der von beiden letztern befreieten Substanz sind folgende:

1. Sie ist zwar noch gefärbt, aber weniger wie vorher.

2. Sie scheint jetzt nicht so auflöslich im Wasser zu seyn.

3. Die Auflösung in kochendem Wasser ist röthlich, und setzt beim Erkalten glänzende, ziemlich harte Krystalle ab.

4. Diese Auflösung röthet das Lackmuspapier stärker, als vor der Behandlung mit Salpetersäure.

5. Kali löset das Pulver sehr leicht, aber ohne Ammoniumgeruch, auf, zum Beweise, daß die Salpetersäure letzteres ganz entzogen hat.

6. Alle Säuren schlagen es aus dieser Auflösung nieder.

7. In der Hitze wird es schwarz und verbrennt ohne Rückstand zu hinterlassen, wobei es gegen das Ende einen Geruch nach Ammonium und Blausäure verbreitet.

8. Die wäßrige Auflösung schlägt auch essigsaures Blei, salpetersaures Silber und Quecksilber nieder, hingegen Kalk, Baryt- und Strontian-Wasser nicht.

9. Die neutrale Verbindung mit dem Ammonium fällt den Alaun nicht. Die Säure ist also nicht, wie man Anfangs vermuthete, Honigsteinsäure.

Aus obigen Versuchen erhellt also ganz deutlich: 1) Daß der durch kochendes Wasser aus dem peruvianischen Guano ausgezogene, und beim Erkalten abgesetzte Stoff, eine zum Theil mit Ammonium und sehr wenig Kalk gesättigte Säure sey. 2) Daß das Ammonium, welches diese Substanz weit auflöslicher zu machen scheint, als sie in ihrer Reinheit ist, zum Theil durch Hitze verjagt werde; 3) daß diese Säure eine thierische sey, weil sie nach Abscheidung durch Salpetersäure, durch die Zersetzung im Feuer Ammonium und Blausäure giebt; 4) Daß diese Säure, die uns Anfangs eine besondre zu seyn schien, wahre Urinsäure sey, durch ihre eigene, und die dem Wasser und metallischen Niederschlägen mitgetheilte, Farbe völlig der Urinsäure gleich, die in den Exkrementen

der Wasservögel enthalten ist; 5) Daß sie etwa $\frac{1}{4}$ des Guano betrage.

Untersuchung der Mutterlauge des Guano.

Wir untersuchten hierauf ausführlich die oben erwähnte Mutterlauge, aus welcher sich der eben gedachte Satz ausgeschieden hatte.

Diese sehr saure Flüssigkeit schlug das Kalkwasser in weißen Flocken nieder, die sich, wiewohl schwer, in Salzsäure auflösten; auch fällte sie die Baryt- und Silbersalze, Erscheinungen welche andeuten, daß sie schwefel- und salzsaure Salze enthält: Kali entband daraus Ammonium in Menge. Jene Flocken bestanden, wie uns eine sehr genaue Zergliederung zeigte, aus klee- und phosphorsaurem Kalke. Die Mutterlauge enthielt also Klee- und Phosphosäure, aber auch noch Kali und Ammonium*).

*) Um zu wissen, was in der Mutterlauge den Kalk fällen könnte, gossen wir Kalkwasser hinein, sammleten und wuschen den Niederschlag, und prüften ihn auf folgende Art. 1) Mit Säuren brausete er nicht auf, und verband sich nicht gänzlich damit; es blieb etwas schwach gefärbtes Pulver zurück. 2) Im Tiegel mäßig erhitzt, wurde er schwärzlich, und lösete sich alsdenn mit Aufbrausen gänzlich in Säuren auf. 3) Die Auflösung gab mit Ammonium und dann mit kohlensaurem Kali einen Niederschlag; ersterer war wahrer phosphorsaurer, und letzterer kohlensaurer Kalk.

Da wir also deutlich sahen, daß diese Substanz aus zwei Salzen bestand, wovon das eine sich durch Feuer zersetzen ließ, das andere aber nicht, so verfuhren wir, um sie unverändert zu scheiden, folgendermaßen:

Wir pülverten den durch Kalkwasser in der Mutterlauge gebildeten Niederschlag, und digerirten ihn mit sehr schwacher Salpetersäure, in der Hofnung, dadurch den phosporsauren Kalk

Untersuchung des, nach Behandlung des Guano mit Wasser und Laugensalz, gebliebenen Rückstandes.

Oben haben wir gesagt, daß die mit Wasser ausgezogene peruanische Erde, nach Behandlung mit einer alkalischen Lauge, 0,8 Grammen von ihrem Gewicht verloren, und daß die Flüssigkeit eine falbe Farbe bekommen

---

aufzulösen. Ein Theil des Pulvers verschwand wirklich, ein anderer blieb aber als weißliches Pulver zurück.

Letzterer wurde in der Hitze mit aufgelöstem kohlensauren Kali behandelt, worauf sich der ausgesüßte Rückstand mit Aufbrausen in Salpetersäure auflöste, und diese Auflösung zeigte alle Eigenschaften des salpetersauren Kalkes.

Wir überzeugten uns dadurch, daß die in schwacher Salpetersäure unauflösbare Substanz, ein Kalksalz sey, welches das kohlensaure Kali durch Hülfe der Wärme zersetzt hatte, aber wir mußten nun noch die Natur der Säure erkennen, die vorher mit dem Kalke verbunden gewesen war, und sich jetzt mit dem Kali vereiniget hatte.

Zu dem Ende sättigten wir erst das in der Flüssigkeit überschüssige kohlensaure Kali mit Salpetersäure, und verjagten durch langes Kochen die Kohlensäure, wo denn die übrige Flüssigkeit etwas überschüssige Säure enthielt.

Diese gab mit hinlänglicher Menge Kalkwasser einen sehr feinen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in Flocken zu Boden setzte.

Eine andere Portion brachte in einer Auflösung von schwefelsaurem Kalke ebenfalls einen Niederschlag hervor, die die ganze Flüssigkeit lange trübte, sich endlich aber in feinen Flocken senkte.

Eben so schlug diese Flüssigkeit alle metallische Auflösungen nieder, die gewöhnlich von der Kleesäure gefället werden. Diese Eigenschaften ließen uns zwar vermuthen, daß es nichts anders als Kleesäure sey; weil jedoch der Niederschlag mit Kalk viel flockiger, als der mit Kleesäure war, so hielten wir sie für Honigsteinsäure.

hätte. Diese Auflösung gab durch die Zerlegung nur sehr wenig Urinsäure und etwas fettige Materie.

Auch sagten wir, daß die peruanische Erde, nachdem Kali darauf gewirkt hatte, noch mit Salzsäure sey behandelt worden, wodurch ein gelindes Aufbrausen entstanden und die Flüssigkeit durch Beihülfe der Wärme citronengelb gefärbt worden sey.

Diese Auflösung gab phosphorsauren Kalk, der den größten Theil ausmachte, Eisen und eine Spur von kohlensaurem Kalke.

Um diese Vermuthung aufzuklären, sättigten wir zum Theil die in der Flüssigkeit enthaltenen Säure und vermischten sie mit Alaunauflösung. Es entstand aber kein Niederschlag, welches zuverlässig hätte geschehen müssen, wenn es Honigsteinsäure gewesen wäre.

Wir müssen also diese Säure für Kleesäure anerkennen.

Aber mit welcher Grundlage sind sowohl diese, als die übrigen Säuren, in der peruanischen Erde verbunden? Wir glauben, zum Theil mit Ammonium, zum Theil mit Kali. Folgende Erfahrung und das darauf gegründete Raisonnement, werden es beweisen.

Wir haben oben gesagt, daß wir die Mutterlauge, worin diese Säuren aufgelöst waren, durch Kalkwasser niederschlugen. Man weiß, daß Klee- und Phosphorsäure den Kalk dem Kali vorziehen; letzteres mußte sich also, durch Kalk abgeschieden, im Rückstande der abgedampften Flüssigkeit wiederfinden, und das war wirklich der Fall. Denn, der im Wasser aufgelöste Rückstand war alkalisch und brauste mit Säuren. Von der andern Seite wissen wir, daß die Mutterlauge, vor ihrer Zersetzung durch Kalk, bei Vermischung mit ätzendem Kali, einen starken Ammoniumgeruch von sich gab.

Die durch Kalk gefällte rückständige Mutterlauge enthielt auch noch schwefelsaures und salzsaures Kali.

Die Mutterlauge enthielt also kleesaures, phosphorsaures, schwefelsaures und salzsaures Kali und Ammonium.

Nach allen diesen Behandlungen bestand der nur noch sehr wenig gefärbte Guano, bloß noch aus Quarz quarzigem und eisenschüssigem Sande, und wog nur noch $3\frac{1}{10}$ Grammen.

Der natürliche Dünger der Südseeinseln, Guano genannt, besteht also:

1. Aus $\frac{1}{4}$ Urinsäure, zum Theil mit Ammonium und Kalk gesättiget;

2. Aus Kleesäure, gleichfalls zum Theil mit Ammonium und Kali gesättiget.

3. Aus Phosphorsäure, durch dieselben Grundlagen und Kalk gebunden;

4. Aus wenig schwefelsaurem und salzsaurem Kali und Ammonium;

5. Aus sehr wenig fettiger Materie;

6. Aus quarzigem und eisenschüssigem Sande.

Ueber den Ursprung und die Entstehung des Guano wollen wir nichts sagen, weil wir nur wahrscheinliche Vermuthungen darüber geben könnten. Man muß jedoch der von Humboldt bereits vorgetragenen Idee beipflichten, daß er seine Entstehung thierischen Stoffen, besonders Exkrementen von Vögeln verdanke. Die meiste Aehnlichkeit hat er mit Taubenmist, sowohl wegen des Geruchs, als auch wegen seiner versengenden Eigenschaften als Dünger und seiner Anwendung beim Ackerbau.

Es bleibt nur die ungeheure Menge und Mächtigkeit dieses auf den Inseln abgesetzten natürlichen Düngers

zum Erstaunen; aber alles was die Macht der Natur betrifft, ist eben so bewundernswürdig oder unbegreiflich, bis vervielfältige Beobachtungen die Lösung des Problems herbeiführen.

25.

Beiträge zur Chemie der Metalle.

I. Bericht über eine Abhandlung des Herrn Godon: Beobachtungen zur Geschichte des Chroms; der physisch-mathematischen Klasse des Nationalinstituts abgestattet (22. Pluv. an XIII.)

von

Berthollet und Vauquelin.

Uebersetzt*) von C. H. Roloff.

Der Verfasser fängt mit einer kurzen Erzählung dessen, was über dieses Metall bis dahin verhandelt ist, an, und prüft dann mehrere Gegenstände, die ihm zweifelhaft, dunkel oder unvollständig schienen**).

*) Annales de Chimie. T. 53. (N. 158) P. 222 — 229.

**) S. Klaproth, von Crell's Chemische Annalen, 1798 Bd. 1. S. 80 — 82; Vauquelin, ebds. S. 183 — 196 und 276 — 287; Moussin-Puschkin ebds. S. 355 — 368.

Das Chromoxyd ist der erste Gegenstand seiner Untersuchung, und zwar zieht er das vor, welches durch starke Hitze aus dem chromsauren Quecksilber dargestellt wird, weil es nach seiner Meinung auf diese Weise reiner als auf jede andere ist. Er hat bemerkt, daß dieß Oxyd, wenn seine Theilchen durch eine anhaltende und lebhafte Hitze einander genähert und erhärtet waren, nur schwer mit Borax zusammenschmolz, und daß diese Verbindung eine schöne smaragdgrüne Farbe annahm. Aber vergebens bemühte er sich dieses Oxyd vermittelst einer Mischung von Rauchschwärze und Leinöl in den metallischen Zustand zu versetzen, er erhielt blos eine dunkelgrünere Masse als zuvor. Er zieht daraus den Schluß, daß das Chrom den Sauerstoff hartnäckig zurückhält, und das Oxyd zur Prozelan-Mahlerei im Gutofenfeuer (au grand feu) angewendet werden könne. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß, wenn Herr Godon sein Gemenge von Chromoxyd und verbrennlichen Substanzen einem hinreichend- starken Feuersgrade ausgesetzt hätte, er die Reduction bewirkt haben würde.

Die Säuren wirken nur sehr schwer auf das geglühte Chromoxyd, doch verwandelt die Salpetersäure es mit der Zeit, und durch Hülfe der Wärme, in Säure, indem sie Sauerstoff an dasselbe abtritt. Herr Godon

Derselbe, ebds. S. 444 — 446; Derselbe ebds. 1799. Bd. 1. S. 3 — 17. Gmelin, ebds. 1799. Bd. 1. S. 275 — 283; Moussin-Pouschkin, ebds. S. 451. Derselbe, ebdsbst 1800 Bd. 1. S. 187 — 191; Richter, über die neuern Gegenstände der Chimie 10. Stück. S. 30 — 86: Moussin-Pouschkin, in d. Journ. Bd. 3. S. 451 — 452. G.

hat bemerkt, daß beim Niederschlagen einer salpetersauren Quecksilberauflösung, durch eine so bereitete Chromsäure, die obenstehende Flüssigkeit eine Amethystfarbe behielt, und durch Abdampfen schöne violettrothe octaëdrische Krystalle gab, die er für salpetersaures Chrom erkannte. Er schloß hieraus, daß nicht alles Chrom in Säure verwandelt wurde, sondern noch ein Theil als Oxyd zurückblieb und daß in dem Augenblicke, wo die salpetersaure Quecksilberauflösung damit gemischt wurde, die Chromsäure sich mit dem Metall verband, das Chromoxyd aber mit der Salpetersäure zurück blieb.

Die Alkalien verwandeln das Chromoxyd, selbst auf nassem Wege, in Säure, jedoch ist diese Wirkung auf trocknem Wege und durch Hitze schneller. Diese Substanzen begünstigen, indem sie die Chromsäure anziehen, die Verbindung des Metalls mit dem Sauerstoffe der Luft. Die alkalischen Erden und selbst die Alaunerde bewirken dieselbe Veränderung; doch darf die Hitze einen bestimmten Grad nicht übersteigen, sonst wird die Säure in den Zustand des Oxyds wieder zurückgeführt und giebt Gemenge oder Verbindungen, die ihrer grünen Farbe wegen in der Mahlerei vortheilhaft angewandt werden können, wie dieß schon Herr Godon in einer Abhandlung in den Annalen des Museums der Naturgeschichte in 21 Heft gezeigt hat*). Hierauf prüft der Verfasser die vornehmsten Verbindungen der Chromsäure mit den Alkalien, den Erden- und Metalloxyden, wovon wir blos das

*) S. d. Journal Bd. 5. S. 598—599.

Neue hier anführen wollen. Er behauptete 1) daß das chromsaure Kali in rhomboidalischen Prismen krystallisirt; 2) daß der chromsaure Baryt dem Porzellan eine gelblich-grüne Farbe mittheilt und daß er vielleicht mit Vortheil und Leichtigkeit zur Gewinnung der reinen Chromsäure angewandt werden könnte; 3) daß der chromsaure Kalk in Wasser auflöslich und regelmäßig zu crystallesiren fähig ist; 4) daß die Chromsäure mit der Kieselerde, wenn diese durch ein Alkali in fein zertheilten Zustand versetzt worden, eine innige Verbindung eingeht und daß daraus eine rosenrothe, im Wasser unauflösliche Substanz entsteht, die, was merkwürdig ist, im Porzellanofenfeuer keine Veränderung erleidet.

Nachdem er nun die erdigen und alkalischen chromsauren Verbindungen durchgegangen ist, geht er zu den metallischen, wovon mehrere ihrer festen und glänzenden Farben wegen merkwürdig sind, über. Vorzüglich richtet er seine Aufmerksamkeit auf das chromsaure Blei, weil dieses seiner verschiedenen und festen Nüancen wegen für die Mahlerei wichtig ist. — Er führt an, daß man durch Kunst diese Verbindung darstellen und selbst die Natur darin noch übertreffen könne, indem man eine etwas angesäuerte Auflösung des salpersauren Bleies durch völlig neutrales und reines chromsaures Kali niederschlägt, den Niederschlag auswäscht und ihn noch feucht der Luft aussetzt. Hieraus erhellt, daß eine vollkommene Sättigung des Chroms mit Sauerstoff nöthig sey, um mit dem Blei eine dunkelgelbe Farbe zu bilden, und daß die Auflösungen etwas freie Säure, oder doch das chromsaure

Kali wenigstens kein freies Kali, enthalten müsse, weil sonst nicht alle niedergeschlagene Bleitheile mit Chromsäure verbunden sind, wodurch die Farbe mehr oder weniger geschwächt wird.

Herr Godon hat auch beobachtet, daß in der Auflösung, aus welcher das Blei durch chromsaures Kali niedergeschlagen ist, beständig eine kleine Menge von Chrom, das gänzlich seine Farbe verlohren hat, zurückblieb. Zur Bestättigung setzte er zu dieser Flüssigkeit, durch die er, um alles Blei abzusondern, Schwefelwasserstoff hatte treten lassen, etwas Kali, wodurch ein weißer Niederschlag entstand, der mit Borax geschmolzen, diesem eine grüne Farbe mittheilte.

Er erklärt diese Erscheinung dadurch, daß, in dem Augenblicke der Zersetzung des salpetersauren Bleies durch das chromsaure Kali, die Chromsäure, welche sich mit dem Bleie verbindet, sich auf Kosten derjenigen, die in der Flüssigkeit zurückbleibt, überoxydirt. Man könnte hier freilich dem Herrn Godon entgegen setzen, daß der Schwefelwasserstoff, den er zur Niederschlagung des Bleies anwandte, der durch überflüssige Salpetersäure aufgelösten Chromsäure Sauerstoff entzogen habe, wenn er nicht auch zugleich beobachtet hätte, daß ähnliche Flüssigkeiten, durch die er keinen Schwefelwasserstoff hatte treten lassen, in gelinder Wärme sich gelb färbten, und von neuem eben so schönes chromsaures Blei als das erste absetzten. Die Niederschlagung des salpetersaurem Quecksilbers durch chromsaures Kali gab ihm dieselben Resultate.

Herr Godon hat auch mehrere Verschiedenheiten in den Eigenschaften und Farben des natürlichen und des künstlichen chromsauren Eisens bemerkt, und äußert Zweifel über den Zustand der Chromsäure im natürlichen, wobei wir auch sehr geneigt sind, seine Meinung anzunehmen. Er bemerkt sehr richtig, daß ungeachtet das Kali, womit man dieses Mineral behandelt, das Chrom als Säure abscheidet, dieses gleichwohl kein Beweis sey, daß solches darin auch, als Säure enthalten gewesen sey, weil sowohl das Oxyd als selbst das Chrom-Metall durch das Zusammenschmelzen mit Kali sehr leicht im Chromsäure umgewandelt werden. Er vermuthet daher, daß das Chrom in dem sogenannten chromsauren Eisen nicht als Säure enthalten sey und dieß gebe auch vollkommnen Aufschluß, warum die einfachen Säuren keine Wirkung darauf äußerten, das salpetersaure Kali aber es sogleich zersetze.

Herr Godon hat sich auch über die Verbindungen des Zinks und Wismuths mit der Chromsäure verbreitet, welche der Mahlerei feste gelbe Farben darbieten. Das Kupfer, Spießglanz, Uran, Kobalt u. s. w. gaben ihm aber nur schmutzige Farben.

Dieß sind die vorzüglichsten neuen Erfahrungen, welche in der Abhandlung des Herrn Godon enthalten sind. Er folgert daraus daß das Chrom dreier Oxydationsgrade fähig sey: im ersten ist es weiß, im zweiten grün, und im dritten roth und dabei sauer; daß diese Oxyden und Säuren geneigter sind, als die der andern Metalle sich mit den Erden, den Alkalien und den Metallen zu verbinden, und mit diesen Substanzen sehr

verschiedene Farben zu bilden, und daß endlich in dem fossilen sogenannten chromsauren Eisen das Chrom wahrscheinlich sich nicht in den Zustand von Säure befindet.

II. Ueber die Wirkung des Platins und Quecksilbers auf einander.

(Ein Schreiben an die Königl. Societät der Wissenschaften in London aus Freiburg 3. Jun. 1804).

Von

Richard Chenevix.

Uebersetzt*) vom Professor Wolff.

Der Verfasser geht zuerst die Geschichte dieses Gegenstandes durch. Am 12ten Mai legte er der Societät die Abhandlung vor, in der er behauptete, das Palladium sey eine Legirung von Platin und Quecksilber. Er hatte seitdem das Mißvergnügen, zu erfahren, daß seine Versuche über diesen für die Chemie so wichtigen Gegenstand wiederholt worden, ohne den angegebenen Erfolg zu erhalten.

---

*) Nicholson's Journal of natural Philosophy etc. Vol. XI. (Jul. 1805) S. 162, mit Abkürzung des unter uns bekannten Historischen dieses Gegenstandes.

Die ersten Zweifel habe Wollaston gegen dieselben aufgestellt *). In Frankreich habe die Meinung, daß das Palladium zusammengesetzt sey, allgemeinen Beifall gefunden. Guyton, der vom Nationalinstitut beauftragt gewesen, über seine Abhandlung Bericht zu erstatten, hätte einige von seinen Versuchen wiederholt, wäre auf einige von den seinigen abweichende Resultate gestoßen, hätte indessen in der Hauptfolgerung mit ihm übereingestimmt **). Fourcroy und Vauquelin, bei Gelegenheit ihrer Versuche mit der rohen Platina, meinten, daß das Palladium kein Quecksilber enthalte, und muthmaßten, daß es aus Platin und dem von ihnen entdeckten neuen Metalle bestehe ***).

Unter den deutschen Chemikern waren Rose und Gehlen, dann Richter, die ersten, welche Versuche über das Palladium anstellten †).

Der Verfasser bemerkt mit Grund vom 3ten Versuche der beiden erstern Chemiker, daß er keine Wiederholung des seinigen, mit Schwefelwasserstoff angestellten, zu nennen sey. Seine Absicht, als er eine gemischte Platin- und Quecksilberauflösung durch hindurchströmendes Schwefel-

*) Man wird die Versuche, worauf er sie stützte, im 2ten Hefte des Journals für die Chemie und Physik finden. G.

**) Ueber diese Versuche scheint nichts ins Publikum gekommen zu seyn. G.

***) Annales de Chimie T. XLIX. (N. 146.) P. 180. in der Anmerkung. G.

†) Siehe dieses Journal Bd. I. S. 529—554. G.

Schwefelwasserstoffgas fällte, war, den Schwefel so innig mit diesen Metallen zu verbinden, daß, wenn sie der Hitze ausgesetzt würden, sie eben in dem Augenblicke ihres Ueberganges in den metallischen Zustand in einer chemischen Berührung (um sich dieses Ausdrucks zu bedienen) wären. Und da schon eine geringere Hitze hinreichend ist, sowohl diese Metalle zu reduciren, als das Palladium mit Schwefel zu verbinden, so hoffte er, daß diese Wirkung vor der gänzlichen Verflüchtigung des Quecksilbers erfolgen würde.

In dem in Anspruch genommenen Versuche hingegen wurde schwefelwasserstofftes Schwefelkali angewandt. Dieses sey aber fähig, wenn es im Ueberschusse hinzukomme, die geschwefelte Quecksilberverbindung wieder aufzulösen. Ueberdieß sey es bekannt, daß zwischen dem Kali und dem Platinoxyde eine große Verwandtschaft stattfinde und damit dreifache, schwer auflösliche Verbindungen gebildet würden. Dieses Verfahren könnte daher eher zur Zerlegung des Palladiums angewandt werden **).

Herr Chenevix sagt: „Rose und Gehlen scheinen es zu bezweifeln, daß ich Platin geschmolzen," und „man mögte aus ihren Aeußerungen schließen, daß sie geneigt sind, die von mir wahrgenommene Verminderung des specifischen Gewichts, einer ähnlichen Porosität zuzu-

**) Das Resultat des Versuchs ergiebt jedoch, daß die Tendenz des Kali eine schwerauflösliche dreifache Verbindung zu bilden, der größern des Schwefels sich mit dem Platin zu einer unauflöslichen Schwefelverbindung zu vereinigen, weichen müsse. Und ein Ueberschuß des Fällungsmittels ließe sich wohl vermeiden. G.

schreiben, als ihre Metallkörner hatten." *) Er habe allerdings oft eine solche poröse Masse erhalten, und auch oft keine Verminderung des specifischen Gewichts wahrgenommen. Alle die Versuche aber, auf welche er seine Folgerungen gegründet habe, seyen auf folgende Weise angestellt, und seitdem wiederholt worden.

Ein hessischer Tiegel wurde mit fest eingedrücktem Lampenschwarz vollgefüllt. Das Lampenschwarz wurde dann, bis auf ein Drittheil vom Boden des Tiegels, in der Gestalt des letztern ausgehöhlt, und zwar so stark, daß die Ausfütterung an den Seitenwänden des Tiegels, woran sie sehr fest haftete, so dünn als möglich wurde, um den Durchgang der Wärme nicht zu verhindern. Hierauf wurde in die Mitte des dicken Bodenfutters mit einem cylindrischen Stabe ein Loch eingetrieben. Der Durchmesser dieses Stabes richtete sich nach der Menge des zu schmelzenden Metalles, oder andern zufälligen Umständen. Gewöhnlich war die Achse der cylindrischen Vertiefung drei bis vier Mal so lang, als der Durchmesser der Grundfläche. Nachdem dieses geschehen, wurde der Schmelztiegel ungefähr bis auf die Hälfte mit Borax (gebranntem wahrscheinlich?) gefüllt und auf diesen das Metall gelegt. War letzteres schon vorher zu einem cylindrischen Stäbchen geschmolzen gewesen, so wurde es horizontal über die Oeffnung in dem Kohlenfutter gelegt. Das Metall wurde dann ganz mit Borax bedeckt, ein

*) Rose und Gehlen erzählen bloß, was sie unter den angeführten Umständen beobachteten. G.

neuer Antheil Lampenschwarz darüber festgedrückt, und der Tiegel mit einem irdenen Deckel verschlossen. Er wurde dann einem Essenfeuer ausgesetzt, welches so stark war, daß der Verfasser bei einer andern Gelegenheit, in Gegenwart der Herren Hatchett, Howard, Davy, rc. einen eben so vorbereiteten und ausgefütterten Schmelztiegel zusammen geschmolzen hatte. Zur Feuerung bediente er sich der Patentsteinkohlen der Herren Davey und Sawyer. In andern Versuchen wurde das Feuer so gemäßigt, daß der Tiegel keinen wesentlichen Schaden litt, und die Ausfütterung war nach Beendigung des Versuches so dicht und fest, daß sie nach dem Zerbrechen des Schmelztiegels als eine feste Masse zurückblieb.

Füllte nun das Metall die in dem Boden des Futters gemachte Vertiefung aus, so mußte es im Fluß gewesen seyn. Um jedem Einwurfe zu begegnen, wurde der Versuch öfter in der Art wiederhohlt, daß die Vertiefung in dem Futter eine andere Gestalt erhielt. Fand nun nach mehreren solchen Prüfungen keine Veränderung im specifischen Gewicht weiter Statt, so hielt sich der Vfr. zu dem Schlusse berechtigt, daß das Metallkorn nicht poröse sey.

Außer den genannten Chemikern erwähnt noch Tromsdorff, daß er einige fruchtlose Versuche zur Zusammensetzung des Palladiums gemacht habe *) und Klaproth meldet an Vauquelin, daß er vergeblich bemüht gewesen sey, Palladium darzustellen **).

*) Siehe dieses Journal, Bd. 2. S. 238.
**) Annales de Chimie T. XLIX. P. 255.

Herr Chenevix bemerkt: Rose, Gehlen und Richter hielten sich mit Unrecht zu einem vollständigen Erfolg ihrer Versuche berechtigt, da er selbst sehr viele mißglückte Versuche anführe und auch von den zufällig gelungenen sage, daß sie wiederholt auch ohne Erfolg angestellt worden. Die Versuche, die er theils vor, theils nach der Abfassung seiner Abhandlung angestellt, hätten ihn länger als zwei Monate und jeden Tag 12 bis 16 Stunden beschäftigt; er hätte an einem Tage oft 7 bis 8 Proben in der Esse gehabt und er übertriebe nicht, wenn er die Zahl der sowohl auf nassem als auf trocknen Wege angestellten Versuche auf 1000 angebe, wovon nur 4 mit einem glücklichen Erfolge gekrönt waren *). Troz aller Mühe und Arbeit sey er doch nicht dem Zweck seines Bemühens, mehr Sicherheit in seine Versuche zu bringen, näher gerückt. Der Erfolg war immer einem glücklichen Zufalle in der Lotterie zu vergleichen, wo gegen einem Treffer viele Nieten herauskommen. So lange aber Andere nicht eben so viel Versuche, als er, angestellt hätten, besäßen sie kein Recht, das Daseyn einer solchen Verbindung abzuläugnen.

In diesem Zustande der Ungewißheit hätte seine Meinung von der Zusammengesetztheit des Palladiums,

*) Bedenkt man, wie so viele Vor- und Nebenarbeiten diese 1000 Versuche nöthig machen; wie viel dazu gehört, die Producte von so viel Versuchen zu prüfen, wie viel Zeit und fast ununterbrochene Aufsicht manche, ihrer Beschaffenheit nach, erfordern: so muß man, nach der gegebenen Zeit, in der That einen ungeheuren Begriff von Herrn Chenevix Fertigkeit und Schnelligkeit in Versuchen erhalten. G.

durch Ritter's galvanische Versuche eine zwar indirecte, aber doch sehr angemessene Bestättigung erhalten *).

Ein Haupteinwurf, der von denen, welche die Richtigkeit seiner Folgerungen in Anspruch nähmen, vorgebracht werde, gründe sich auf das wiederhohlte Mißlingen aller der zur Darstellung des Palladiums angewandten Methoden. Dieser sey aber bei der Unsicherheit mehrerer andern chemischen Operationen von keinem großen Gewichte. Auch die einfachsten seyen oft dem Mißlingen unterworfen, und die einfachsten Analysen gäben oft in den Händen verschiedener Chemiker, die jedoch gleiche und nicht zu bestreitende Ansprüche auf Genauigkeit machen dürften, verschiedene Resultate **). Die Fortschritte, die wir in einigen Theilen der Wissenschaft gemacht hätten, höben die Hindernisse auf, die unserm Fortschreiten in andern im Wege stehen. Außer der Wiederhohlung gebe es für uns kein anderes Mittel, die Richtigkeit eines Versuchs zu prüfen; allein dieß diene oft nur dazu, widersprechende Resultate zu liefern und die Trüglichkeit der Kunst zu zeigen? ***).

*) Gilbert's Annalen der Physik B. 16 S. 293 folg.

**) Jedem verständigen und mit der nöthigen Manualdexterität begabten Arbeiter, waren ihm alle Bedingungen gegeben, und befolgte er sie, muß ein Prozeß gelingen; und zwei gleich genaue Chemiker, welche dieselbe Substanz, auf demselben Wege und mit gleichen Hülfsmitteln analysirten, müssen dasselbe Resultat erhalten; denn gleiche Bedingungen, gleiches Bedingte. G.

***) Der Kunst? sie ist ewig unwandelbar und untrüglich, wie die Natur; denn sie ist ja nur die Natur, in concreten Fällen thätig. Aber die Künstler täuschen sich oft. G.

Es habe sich, sagt Herr Chenevix, kürzlich ein neuer, dem des Palladiums völlig analoger, Fall ereignet. Vor einem Jahre erhielt Lampadius bei der Destillation einiger Substanzen, welche Schwefel und Kohle enthielten, ein flüssiges Product von eigenthümlicher Beschaffenheit. Er wiederhohlte seinen Versuch, allein umsonst und nach manchen fruchtlosen Bemühungen gab er seine Untersuchungen auf und beschränkte sich darauf, die Thatsache dem chemischen Publikum bekannt zu machen. Man schenkte ihr wenig Aufmerksamkeit und ein Versuch, der so häufig mißlang, erregte wenig Interesse. Einige Zeit nachher erhielten Clement und Desormes dasselbe Resultat und versuchten darauf dasselbe zum zweiten Male darzustellen; allein einer großen Anzahl von Versuchen ungeachtet, entsprach der Erfolg keineswegs ihrer Beharrlichkeit und ihrem Eifer. Sie machten ihr Verfahren und die erhaltenen Resultate bekannt, fanden aber wenig Glauben, indem keiner so glücklich war, dasselbe Product darzustellen. Manche zogen die Versuche ganz in Zweifel und läugneten das Daseyn einer solchen Zusammensetzung, während andere, welche weniger ungläubig waren, die Bildung desselben zufälligen Umständen zuschrieben, die nicht wieder zusammen treffen mögten*). Im Februar 1804

*) Herr Chenevix hat sich in dieser Darstellung einige poetische Lizenz zu Schulden kommen lassen, wie man sich aus den vorhandenen Actenstücken leicht überzeugen kann. Lampadius meldete seine Beobachtung im Jahr 1796, gleich auf die beiden ersten Versuche, worin er Alles vollständig beobachtet glaubte und die er daher keinem Mißglücken unterworfen hielt, an Gren (Neues Journal der Physik Bd. 3. S. 304). Seit-

erhielt Lampadius bei in anderer Hinsicht angestellten Versuchen sein Product wieder, und kam nun auf die Bedingung des Gelingens des Versuchs. Jetzt erhielten nun auch die Versuche von Clement und Desormes das Zutrauen, zu welchem sie gleich Anfangs berechtigt waren.

Die Entdeckung einer neuen Thatsache erregt nur dann allgemeine Aufmerksamkeit und verdient die Beachtung des Naturforschers, wenn ihr Einfluß sich weiter verbreitet. An sich war es von keiner großen Wichtigkeit, ob das Wasser zusammengesetzt oder einfach sey, in Verbindung mit der Kette von Schlüssen aber, zu denen es führte, öffnete sich dem menschlichen Geiste ein großes Feld für seine Nachforschungen. Wären im gegenwärtigen Falle unsere Untersuchungen darauf beschränkt, ob das Palladium ein einfaches oder zusammengesetztes Me-

dem konnte er in mehreren, vermeintlich auf dieselbe Art angestellten, nicht bekannt gemachten Versuchen den beobachteten Erfolg nicht wiederholen, bis er im Winter 1804 zufällig die Bedingung des Gelingens entdeckte, (N. allg. Journ. d. Ch. Bd. 2. S. 192), nach deren Gegebenseyn auch Andere, z. B. Rose in Berlin, bei angestellten Versuchen einen glücklichen Erfolg hatten. Desormes's und Clement's Versuche (Scherer's Journal der Chemie Bd. 10. S. 523.) waren keine Wiederholung des Lampadius'schen. Der Versuch gelang ihnen nicht einmal, und nachher nicht mehr wieder, sondern sie stellten das Product auf mehrfache, von Lampadius's Verfahren abweichende, Weise dar, sie gaben die Bedingungen des Gelingens, die Ursachen des Mißlingens an. Wer ihnen keinen Glauben geschenkt, oder die Versuche in Zweifel gezogen und das Daseyn eines solchen Products geläugnet hat, wer unglückliche Versuche zur Darstellung desselben gemacht habe, ist mir nicht bekannt.

tall sey, so würden die Vortheile, die sich aus den während der Untersuchung beobachteten Thatsachen ergaben, verloren seyn und ein Gegenstand von dem umfassendsten Interesse würde zu einem Streite über das Daseyn von noch einer derjenigen Substanzen, die wir mit dem Namen, Elemente, bezeichnet haben, herabsinken. Aus jenem umfassendem Gesichtspunkt betrachten Richter und Ritter den Gegenstand und meine erste Abhandlung enthält einige wenige Winke zur Begründung der Meinung, daß das Palladium nur ein besonderer Fall einer allgemeinen Wahrheit sey*).

*) Wenn allgemeinere Ansichten nicht durch Reflexion, aus der Vergleichung einer Reihe von ausgemachten Erscheinungen, sondern aus einer einzelnen neuen Thatsache hergeleitet werden, so muß die Richtigkeit dieser Thatsache völlig dargethan seyn, und es ist billiger Weise zu verlangen, daß Jeder, der eine neue Thatsache aufstellt, die Sache so weit führe, daß ein Anderer sich leicht von ihrer Richtigkeit überzeugen könne. Es ist unrecht, um so mehr, da so viele Beispiele vorhanden sind, daß man selbst bei großer Aufmerksamkeit mangelhaft beobachten und Coëfficienten übersehen könne (z. B. der angeführte Fall von Lampadius), auf seine Beobachtung zu pochen, den Gegenstand hinzuwerfen und die Andern zusehen zu lassen, wie sie auch zur Wahrnehmung gelangen können. Die Hauptsache war hier zunächst nicht die, ob das Quecksilber sich feuerfest mit einem andern Metalle verbinden könne (dieß war an sich nicht unglaublich, da das Arsenik, ein noch flüchtigeres Metall, es thut und die Wissenschaft hätte durch die Entdeckung dieser Thatsache nur extensiv gewonnen), sondern es kam darauf an, zu entscheiden: ob die Verwandtschaft, wenn sie zu der höchsten Stufe ihrer Wirksamkeit gelangt, zwei Körper so mit einander verbinden könne, daß man sie durch alle uns jetzt zu Gebot stehenden Mittel nicht zu trennen vermag (also die radikale Auflösung der Alten), wenn gleich sie einzeln mächtige Verwandschaften zu verschiedenen Körpern besitzen (Herr Chenevix scheint zwar

Umfaßt man diesen Gegenstand in seiner weitesten Ausdehnung, so wird man, meiner Meinung nach, zu

---

vom Quecksilber und Platin das Gegentheil anzunehmen, aber gewiß nicht mit zureichenden Gründen: welches Metall hat wohl mächtigere Verwandschaften, als das Quecksilber — im oxydirten Zustande zu der Salzsäure, im metallischen zum Schwefel, um damit Zinnober darzustellen ꝛc.)? Und unter welchen Umständen tritt diese höchste Wirksamkeit ein? Wie kann man sie, die bisher noch nicht beobachtet wurde, veranlassen? Sollten diese höchste Wirksamkeit nicht besondere Erscheinungen begleiten? Also in dem gegebenen Falle war die Frage: kann das Quecksilber sich nicht nur feuerfest mit dem Platin verbinden, sondern auch so mit demselben einen, daß ein Product entsteht, welches weit von der mittlern Beschaffenheit beider Metalle entfernt ist, sich durchaus anders verhält, wie gewöhnliche Metallegirungen, kurz so, wie irgend ein jetzt für einfach gehaltenes, bei unsern dermaligen Kenntnissen ebenfalls nicht zerlegbares Metall? Und dann: kann jene höchste Wirksamkeit, diese unauflösliche Vereinigung sogar zwischen sehr abweichenden Verhältnißmengen derselben Substanzen (gleichsam $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ ꝛc. Palladium) eintreten? was allen bisherigen Begriffen über chemische Wirksamkeit widersprach (die dann, wenn sie ihre bisher bekannte höchste Stufe erreichte, stets bei unwandelbar bestimmten Verhältnissen stehen blieb); oder, da Herr Chenevix über die Verhältnißmengen der Bestandtheile seiner verschiedenen Palladiumproducte nichts beigebracht hat, oder beibringen konnte: kann jene höchste Wirksamkeit in ungleichen Graden eintreten und, wenn auch von einander abweichende Producte, doch immer jene unauflösliche Vereinigung erfolgen? Herr Chenevix behauptete (unmittelbar oder mittelbar) diese Sätze nach Beobachtungen und diese führten ihn auf sehr weitaussehende Combinationen, und boten den ersten sichern Punkt dar, an den sich die Hoffnung anknüpfen zu dürfen schien, einen großen Schritt in der Kenntniß der Naturkörper thun und manche tiefe und schöne Idee früherer Zeit zur Wahrheit erhoben zu sehen. Dieses im Gesichte habend (und nicht aus der bloßen Curiosität, ob das Palladium ein einfaches oder zusammengesetztes Metall sey; m. s. den Schluß ihrer Abhandl. Bd. 1. S. 547) gingen Rose und Gehlen an die

dem Schlusse geleitet: daß Metalle, selbst in ihrem metallischen Zustande eine solche Wirkung auf einander ausüben können, durch die einige ihrer vorzüglichsten Eigenschaften so verändert werden, daß man die Gegenwart eines oder mehrerer derselben durch die gewöhnlichen Mittel nicht entdecken kann. Dieß enthält die Möglichkeit, daß ein zusammengesetztes Metall als ein einfaches erscheinen könne. Um dieses aber darzuthun, ist lange Zeit und Ausdauer erforderlich, und es ist nur dann möglich, wenn man einzeln nach einander die verschiedenen Fälle, die es enthält, betrachtet und über jeden Versuche anstellt. Wenn eine Verwandtschaft, welche zwei Körper verbindet, und ihre verschiedenen Eigenschaften so mit einander verschmilzt, daß sie dem Anscheine nach einer zu seyn schienen, ihre volle Wirkung erreicht hat, so wird es nicht leicht seyn, dieselben zu trennen; letzteres wird um so mehr der Fall seyn, wenn keine

Verificirung der Beobachtungen, auf welche jene Folgerungen und Combinationen sich stützten, als den eigentlichen Gegenstand von Chenevix's Abhandlung, auf den Alles sich bezieht und außer welchem alles Andere, wie z. B. der von Richter herausgehobene Gegenstand, zufällig erscheint und über erstern zur Seite gelassen werden durfte. Dieser letztgedachte Gegenstand gewährt der Wissenschaft, so weit er wenigstens bis jetzt gediehen ist, bloß extensive Erweiterung durch Veranschaulichung eines Grundsatzes bei einer Klasse von Körpern, den früher Herr Chenevix selbst, auch bei einer andern Klasse, den Erden, aufzuweisen beigetragen hatte. Aber durch Bewährung des Obengedachten hätte die Wissenschaft neue Grundsätze, also an intensiver Erweiterung, gewonnen, und Rose und Gehlen gingen demnach von einem umfassendern Gesichtspunkt aus, als Richter. G.

dieser Substanzen sich durch eine kräftige Wirkung auf andere auszeichnet. Der Weg der Analyse wird demnach keinen großen Erfolg versprechen und die Schwierigkeit derselben ist groß genug, um Jeden von der Unternehmung abzuschrecken.

Meine gegenwärtige Absicht ist dahin gerichtet, ein Beispiel meiner Behauptung aufzustellen und zu zeigen, daß Platin und Quecksilber so auf einander wirken, daß dadurch die Eigenschaften beider versteckt werden. Ich will daher hier alle Rücksicht auf das Palladium entfernen, welches im Grunde nur ein untergeordneter Fall der aufgestellten Behauptung ist.

Wird eine Auflösung des grünen schwefelsauren Eisens in eine Platinauflösung gegossen, so erfolgt kein Niederschlag, noch sonst eine bemerkliche Veränderung, wie dieses von allen, welche seitdem über diesen Gegenstand geschrieben haben bestättigt worden*). Wird aber eine Auflösung von Silber oder Quecksilber zugesetzt, so scheidet sich ein häufiger Niederschlag aus, der metallisches Platin und metallisches Silber oder Quecksilber enthält. Auch ist ihm eine Verbindung der Salzsäure mit einem oder dem anderen der zuletzt genannten Metalle beigemischt, indem es schwer hält, der Platinauflösung alle

*) Ich habe indessen gezeigt, daß auch bloßes Platin sich in einem Zustande befinden könne, in welchem es durch grünes schwefelsaures Eisen gefällt wird (S. d. Journ. Bd. 3. S. 573). Da dieses Platin durch Quecksilber gefällt war und also möglicher Weise Quecksilberplatin seyn können, so bemerke ich, daß dasselbe Platin, bloß in Goldscheidewasser aufgelöst, nicht gefällt wurde. G.

überflüssige Salzsäure zu entziehen. Diese Salze sind aber für den Versuch von keiner Wichtigkeit und lassen sich durch diejenigen Verfahrungsarten abscheiden, welche eine Kenntniß ihrer chemischen Eigenschaften leicht an die Hand geben wird. Der Gegenstand, welcher eigentlich Aufmerksamkeit verdient, ist die Zurückführung des Platins in den metallischen Zustand, welches sich nicht ereignet, wenn es allein ist. Ich habe dieselbe Wirkung mit andern Metallen und Platin hervorzubringen gesucht, habe aber keine Erscheinung bemerkt, welche dieser ähnlich wäre. Man hat demnach Grund zu schließen, daß, wenn eine Auflösung des Platins durch aufgelöstes schwefelsaures Eisen metallisch gefällt wird, entweder Silber oder Quecksilber zugegen sey*).

Die Fällung einer gemischten Auflösung aus Platin und Silber erfordert keine weitere Vorsicht, als daß man die Platinauflösung so sehr, als möglich von Salzsäure befreie. Denn, wie ich in meiner vorhergehenden Abhandlung bemerkte, soll das salpetersaure Silber, welches in das salzsaure Platin geschüttet wird, nicht einen Niederschlag von salzsaurem Silber, sondern eines dreifachen, aus Salzsäure, Platin und Silber bestehenden Salzes hervorbringen. Ich bewies demnach durch diesen Versuch die Verwandtschaft zwischen diesen beiden Metallen, denn das salzsaure Platin ist, wofern nicht Silber zugegen ist, eines der auflöslichsten Salze. Die beste Art, wie man

*) Um zu diesem Schluß berechtigt zu seyn, mußte der Versuch wohl nicht blos mit andern, sondern mit allen andern Metallen angestellt seyn. G.

die drei Auflösungen des Platins, Silbers und grünen, schwefelsauren Eisens auf einander wirken läßt, ist die, daß man zuerst die filtrirte Auflösung des schwefelsauren Eisens in die Platinauflösung gießt, und nachdem sie sich innig mit einander gemischt haben, nach und nach, und unter beständigem Umrühren, die Auflösung des Silbers zusetzt. Bei diesem, so wie bei Versuchen ähnlicher Art, muß die Gegenwart von allen Salzen, Säuren u. s. w., die nicht zu dem Versuche nothwendig sind, vermieden werden. Hat man die erforderlichen Verhältnisse angewendet, und auf alle Umstände Rücksicht genommen, so wird die Fällung dieser beiden Metalle sehr vollständig seyn.

Die Fällung durch eine Quecksilberauflösung ist aber noch näher in Erwägung zu ziehen, indem sowohl der Grad der Oxydation des Metalles, als die Säure, in welcher dasselbe aufgelöst ist, beträchtliche Modificationen in den Resultaten hervorbringt. Das milde salzsaure Quecksilber, ist zu diesem Versuche untauglich; auch das rothe Oxyde, in Salzsäure aufgelöst, oder das ätzende Quecksilber-Sublimat, geben nicht das erwünschteste Resultat: gießt man eine warme Auflösung des letztern in eine gleichfalls warme, aus Platin und schwefelsaurem Eisen gemischte Auflösung, so erfolgt, obgleich auf diese Weise jene Substanzen unter den vortheilhaftesten Umständen in Berührung gebracht werden, die Fällung doch nur langsam und unvollkommen, oft erst nach Verlauf mehrerer Stunden; und zuweilen bemerkt man einen beträchtlichen Unterschied im Gewichte, zwischen den ange-

wandten Mengen, und dem erhaltenen Product. Wendet man eine Auflösung des salpetersauren Quecksilbers an, so erfolgt die Wirkung ungleich rascher und der Niederschlag ist weit häufiger. Die Fällung des salzsauren Platins durch salpetersaures Silber und die Verbindung, welche dadurch hervorgebracht wird, führte mich auf einen Versuch, den ich hier umständlich erzählen muß, indem sich aus demselben Folgerungen ableiten lassen, wodurch einige Versuche in meiner früheren Abhandlung modificirt werden.

Es fiel mir ein, daß sich eine Methode möchte finden lassen, das Platin und Quecksilber, ohne Dazwischenkunft eines andern Metalles, oder irgend einer andern Substanz, außer den Auflösungsmitteln der Metalle, mit einander zu verbinden, so wie es bei dem Silber und Platin der Fall war. Ich schüttete daher in eine Auflösung des salzsauren Platins eine Auflösung des salpetersauren Quecksilbers, welche, da das Metall mit dem Minimum von Sauerstoff verbunden war, mit der Salzsäure ein unauflösliches Salz hervorbrachten. Das Resultat war ein dreifaches, aus Platin und Quecksilber bestehendes Salz, welches, wenn das Quecksilber sich gänzlich auf der niedrigsten Stufe der Oxydation befand, beinahe unauflöslich war.

Hieraus geht hervor, daß, wenn das Quecksilber in der Salpetersäure mit dem Minimum von Sauerstoff verbunden ist, es sich, ohne Dazwischenkunft des grünen schwefelsauren Eisens, mit dem Platin verbinden könne.

Ist aber das Quecksilber in der Salpetersäure mit dem Maximum von Sauerstoff verbunden, so ist der Fall gänzlich verschieden, denn dann erfolgt nicht eher ein Niederschlag, als bis das grüne schwefelsaure Eisen zugesetzt worden ist. Die vortheilhafteste Art, Platin und Quecksilber durch grünes schwefelsaures Eisen zu fällen, ist meines Erachtens folgende: Man vermischt die Auflösung des Platins mit einer Auflösung des grünen schwefelsauren Eisens, welche man beide vorher erwärmt hat, und schüttet hiezu die gleichfalls warme Auflösung des salpetersauren, mit dem Maximum von Sauerstoff verbundenen Quecksilbers. Man muß in diesem, wie in allen anderen ähnlichen Fällen den Ueberschuß von Säure, Salz u. s. w. vermeiden. Wendet man die gehörige Sorgfalt an, so wird unter diesen Umständen die Fällung beider Metalle um so vollständiger seyn.

Vergleicht man die Versuche mit Quecksilber und Platin mit denen, welche mit Silber und Platin angestellt wurden, so findet man eine auffallende Aehnlichkeit zwischen ihnen. Dieß veranlaßte mich, die Analogie zu verfolgen, und zu untersuchen, ob unabhängig von der Wirkung des Platins, das Quecksilber nicht eben so, wie das Silber, die Eigenschaft besitze, durch grünes schwefelsaures Eisen gefällt zu werden. Das salpetersaure Silber wird durch grünes schwefelsaures Eisen gefällt: allein dasselbe Reagens wirkt auf salzsaures Silber nur schwach. Man könnte die Unauflöslichkeit des salzsauren Silbers als den Grund dieser Erscheinung anführen, hätte ich den Versuch nicht dahin abgeändert, daß ich salpeter-

saures Silber in grünes salzsaures Eisen gegossen hätte, wo dann alle diese verschiedenen Substanzen einander aufgelöst dargeboten wurden. Das Resultat war nicht Reduktion der Metalle; sondern salzsaures Silber und salpetersaures Eisen.

Diese Thatsache ruht auf einem weit ausgedehnteren Grunde, als auf bloß mechanischen Umständen. Verfolgte man sie mit der Aufmerksamkeit, welche sie verdient, so würde sie uns in das weitläuftige Gebiet der zusammengesetzten Verwandtschaften und der durch sie hervorgebrachten Erscheinungen führen. Folgt man dem Raisonnement allein, so sollte man geneigt seyn, zu glauben, daß eine Säure, welche so leicht zersetzbar ist, als die Salpetersäure, hinreichend seyn könne, die Reduktion eines Metalles, welches sie auflösen kann, zu verhindern. Allein auf der einen Seite kann sie ihren Sauerstoff an einen Theil des im grünen schwefelsauren Eisen enthaltenen Oxyde abgeben, weil auf der anderen Seite ihre Verwandtschaft zum Silberoxyde, nicht mächtig genug ist, dasselbe zurückzuhalten, wenn ein anderer Theil Eisenoxyde vorhanden ist, welcher ihm den Sauerstoff entziehen kann. Allein die Verwandtschaft der Salzsäure zum Silberoxyde; eine der stärksten unter allen bekannten Verwandtschaften, reicht hin, allen übrigen Kräften das Gleichgewicht zu halten. Es giebt noch mehrere andere Fälle derselben Art.

Wird demnach eine Auflösung des grünen schwefelsauren Eisens, mit auflöslichem oder unauflöslichem salzsaurem Quecksilber in Berührung gebracht, so findet keine

Reduk-

Reduktion statt: ist hingegen das Quecksilber, es befinde sich auf der höchsten, oder niedrigsten Stufe der Oxydation, in Salpetersäure aufgelöst, und wird grünes schwefelsaures Eisen zugesetzt, so fällt das Quecksilber im metallischen Zustande nieder.

Diese Versuche sind von den durch die zusammengesetzten Verwandtschaften hervorgebrachten Wirkungen weit stärkere Beispiele als die vorhergehenden. Sie sind nicht allein als Gegenstände allgemeiner Erwägung, sondern auch in ihrer Anwendung auf den gegenwärtigen Fall merkwürdig. Sie modificiren die von mir vormals aufgestellten Resultate wesentlich, und sind zur Genauigkeit derselben unumgänglich nöthig: ich beachtete aber dieselben nicht, als ich mich zuerst mit der Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigte. Jetzt bin ich im Stande, einen sehr wesentlichen Unterschied in einigen Verhältnissen zu erklären, welchen Herr Richter und ich, bei einem Versuche, den jener als eine Wiederholung des meinigen anstellte, bemerkten.

Ich hatte eine Auflösung des grünen schwefelsauren Eisens in eine Auflösung von 100 Theilen Gold und 1200 Theilen Quecksilber geschüttet, und einen Niederschlag erhalten, welcher aus 100 Theilen Gold und 774 Theilen Quecksilber bestand. Hr. Richter wiederholte, wie er sich ausdrückt, diesen Versuch; d. h. er wandte 100 Theile Gold und 300 Quecksilber an, und erhielt einen Niederschlag, welcher 102 wog. Er ist über den Unterschied des Gewichtes in unsern beiderseitigen Resultaten erstaunt, welches von seiner Art, den Versuch zu

wiederholen, herrühren könnte: allein der wahre Grund dieses Unterschiedes liegt, wie ich vermuthe, darin, daß ich zufällig statt des salzsauren Quecksilbers salpetersaures angewendet habe. Ich hatte niemals bemerkt, daß der Versuch mit Quecksilber und Silber misglückte, und es muß daher gekommen seyn, daß ich wegen der bekannten Wirkung der salzsauren Salze auf das Silber vermied, salzsaures Quecksilber anzuwenden.

Der Zustand des salpetersauren Quecksilbers, der bei einer Auflösung des Goldes angewendet wird, ist nicht gleichgültig. Da das grüne schwefelsaure Eisen, sowohl das in Salpetersäure aufgelöste Quecksilber, als das Gold wieder herstellt, so müssen, ehe man das grüne schwefelsaure Eisen zusetzt, die Auflösungen dieser Metalle vermischt werden, damit auf beide vereint die Wirkung erfolgen könne. Befindet sich das Metall im salpetersauren Salze mit dem Minimum von Sauerstoff verbunden; so erfolgt unmittelbar bei der Vermischung der Auflösungen des Goldes und Quecksilbers ein Niederschlag. Durch die in der Auflösung des Goldes enthaltene Salzsäure und das Quecksilberoxyde, wird Calomel gebildet, während das Gold dadurch, daß ein Theil des Quecksilberoxydes stärker oxydirt wird, und das auflösliche salzsaure Salz bildet, in den metallischen Zustand zurückgeführt wird. Der Niederschlag besteht aus Calomel, metallischem Golde, und einer sehr geringen Menge Quecksilber, das sich, wie ich vermuthe, in demselben Zustande befindet. Den Grund für meine letztere Vermuthung finde ich darin, daß ich, wenn ich etwas davon in einem

gläsernen Gefäße sublimirte, ich häufig die innere Fläche desselben mit einer dünnen, grauen, metallischen Rinde belegt fand.

Ist hingegen das salpetersaure Quecksilber mit dem Maximum von Sauerstoff verbunden; so findet nicht eher ein Niederschlag, oder die Reduktion des Goldes statt, als bis das grüne, schwefelsaure Eisen zugesetzt worden. In keinem Falle kann aber die Fällung des Goldes und Quecksilbers, oder des Silbers und Quecksilbers durch grünes schwefelsaures Eisen, als ein Beweis für die Verwandtschaft dieser Metalle angeführt werden; indem die Wirkung dieselbe ist, sie mögen vereint oder getrennt seyn.

Diese vorläufigen Betrachtungen waren nothwendig, theils um meine früheren Versuche zu berichtigen, theils zum Verfolg des gegenwärtigen Gegenstandes: und nun kehre ich zum Platin zurück.

Vers. 1. Wird eine Auflösung des salpetersauren Quecksilbers mit dem Maximum von Sauerstoff in eine Auflösung aus Platin und grünem schwefelsaurem Eisen gegossen, so erfolgt die erste Wirkung, welche stattfindet, zwischen der Salzsäure der Platinauflösung und dem Quecksilberoxyde, wodurch salzsaures Quecksilber gebildet, in der Auflösung aber aufgelöst zurückbehalten wird. Dieser Wirkung wegen ist es vortheilhaft, eine größere Menge Quecksilberauflösung anzuwenden, als gerade nöthig wäre, um mit der vorhandenen Menge Platin als metallisches Präcipitat niederzufallen. Wird dieser Niederschlag ausgewaschen und getrocknet, so wird sein Gewicht ungleich mehr

betragen, als das Platin ursprünglich wog; und die Zunahme des Gewichtes hat keine Grenzen, als die des zum Versuch angewandten Quecksilbers und grünen schwefelsauren Eisens. Allein auch nachdem der Niederschlag anhaltend mit einer großen Menge Salpetersäure gekocht worden, bis diese nichts mehr von demselben auflöst, beträgt das Gewicht des unaufgelöst bleibenden Rückstandes noch ungleich mehr, als das, des zum Versuch angewandten Platins. Wird der Rückstand geglüht, so bleibt in der Regel nichts weiter, als die ursprüngliche Menge des Platins zurück: zuweilen bemerkt man sogar eine Verminderung des Gewichtes derselben: dieses rührt daher, daß bei dem Versuch nicht immer ein gleichförmiger Erfolg statt findet, und alles Platin zu Boden fällt, indem selbst in dem Falle, wenn eine hinreichende Menge Quecksilber angewandt wurde, ein Theil des Platins der Einwirkung des grünen schwefelsauren Eisens widersteht. Ehe der Niederschlag geglüht worden, wird er von der Salpetersalzsäure ungleich leichter, als das Platin aufgelöst: und die Auflösung giebt, wenn sie sich beinahe im neutralen Zustande befindet, beim Kochen mit der Auflösung des grünen schwefelsauren Eisens, einen häufigen metallischen Niederschlag, welcher jedoch der aufgelösten Menge nicht gleich ist.

Vers. 2. Wird eine aus Platin und Quecksilber gemischte Auflösung durch metallisches Eisen gefällt, so beträgt das Gewicht des Niederschlages gewöhnlich so viel, als das der beiden zuerst genannten Metalle zusammen. Kocht man lange Zeit denselben mit Salpetersäure, so

bleibt ein Rückstand, der das ursprüngliche Gewicht des Platins bei weitem übertrifft, auch kann Salpetersäure denselben nicht merklich vermindern. Er wird ungleich leichter, als Platin, von der Salpetersalzsäure angegriffen, und die neutralisirte Auflösung in dieser Säure, giebt, wie im vorhergehenden Versuche, mit grünem schwefelsaurem Eisen einen Niederschlag. Wird derselbe, nachdem er gekocht worden, einer starken Hitze ausgesetzt, so erleidet er einen großen Gewichtsverlust, und in der Regel bleibt das Platin allein zurück.

Vers. 3. Wird ammoniumhaltiges salzsaures Platin, nach der vom Grafen Moussin-Pouschkin gegebenen Vorschrift, um ein Amalgam zu bilden, behandelt, und, nachdem es eine beträchtlich lange Zeit mit Quecksilber gerieben worden, in einem Schmelztiegel einem nach und nach bis zum heftigsten Grade verstärkten Feuer ausgesetzt; so bleibt im Gefäße ein metallisches Pulver zurück. Dieses wird von der Salpetersalzsäure aufgelöst, und wenn in die neutralisirte Auflösung, grünes schwefelsanres Eisen gebracht wird; so erfolgt ein häufiger Niederschlag. Diese Wirkung findet auch statt, nachdem das Metall auf die im Vorhergehenden beschriebene Art geschmolzen worden.

Vers. 4. Wird Schwefel zu den vom Grafen Moussin-Pouschkin empfohlnen Bestandtheilen hinzugesetzt, und das Ganze wie im vorhergehenden Versuche behandelt; so ist die Menge des Niederschlages, welche durch grünes schwefelsaures Eisen in der Auflösung des

Metallkornes durch Salpetersalzsäure hervorgebracht wird, gewöhnlich noch beträchtlicher.

Vers. 5. Wird Schwefel einige Zeit mit ammoniumhaltigem salzsaurem Platin gerieben, und die Mischung in eine kleine Florentiner-Flasche geschüttet, so läßt sie sich in einem Sandbade schmelzen. Setzt man hierauf Quecksilber zu demselben, und rührt man das Ganze, unter Mitwirkung der Wärme, wohl um, so kann es nachmals einem heftigen Feuer ausgesetzt und zu einem Korne geschmolzen werden. Wird dieses in Salpetersalzsäure aufgelöst, so wird es, wie in den vorhergehenden Fällen, mit grünem schwefelsaurem Eisen einen Niederschlag geben.

Vers. 6. Läßt man einen Strom Schwefelwasserstoffgas durch eine gemischte Platin- und Quecksilber-Auflösung hindurchgehen, so läßt sich der dadurch erhaltene Niederschlag in der Hitze reduciren; setzt man Borax zu, so schmilzt er zu einem Korne, welches keinen Schwefel enthält. Grünes schwefelsaures Eisen bringt in der Auflösung dieses Metalles gleichfalls einen Niederschlag zuwege.

Vers. 7. Wird zu einer aus Platin und Quecksilber gemischten Auflösung phosphorsaures Ammonium gesetzt, so findet ein Niederschlag statt. Wird dieser gesammelt und reducirt, so bringt das grüne schwefelsaure Eisen in der Auflösung desselben, eben so, wie in den vorhergehenden Versuchen, einen Niederschlag zuwege.

Vers. 8. Ich habe schon die Bemerkung gemacht, daß, wenn eine Auflösung des salpetersauren Quecksilbers mit dem Minimum von Sauerstoff, in eine Auflösung

des salzsauren Platins geschüttet wird, ein dreifaches, aus Salzsäure, Platin und Quecksilber bestehendes Salz zu Boden falle. Die überstehende Flüssigkeit kann abgegossen, und der Rückstand ausgewaschen werden. Wird dieser reducirt, und nachmals in Salpetersalzsäure aufgelöst; so erfolgt mit grünem schwefelsaurem Eisen ein Niederschlag. Diese Methode scheint mir die netteste zu seyn, um Platin mit Quecksilber zu verbinden, da die statt findende Wirkung, außer den Metallen selbst, von keiner andern Substanz abhängt.

Vers. 9. Eines der empfindlichsten Prüfungsmittel, welches ich in der Chemie bemerkt habe, ist frisch bereitetes salzsaures Zinn, welches die Gegenwart der kleinsten Menge Quecksilber zu erkennen giebt. Wird ein einzelner Tropfen einer gesättigten Auflösung des neutralisirten, salpetersauren oder salzsauren Quecksilbers in 500 Gran Wasser getröpfelt, und wenige Tropfen einer gesättigten Auflösung des frischen, salzsauren Zinnes zugesetzt; so wird die Flüssigkeit etwas trübe, und nimmt eine rauchgraue Farbe an. Werden diese 500 Gran Flüssigkeit mit noch zehn Mahl so viel Wasser verdünnt; so ist die Wirkung dem gemäß schwächer, allein noch immer bemerkbar. Bei einer früheren Gelegenheit hatte ich die Wirkung des salzsauren Zinnes auf eine Auflösung des Platins bemerkt. Wird eine Auflösung des frisch bereiteten salzsauren Zinnes in eine nicht zu koncentrirte, aus Platin und Quecksilber bestehende Auflösung geschüttet; so läßt sie sich kaum (in ihrem Verhalten) von einer einfachen Auflösung des Platins unterscheiden. Ist aber

zu viel Quecksilber gegenwärtig; so erfolgt auf den Ueberschuß eine Wirkung als Quecksilber, und die Flüssigkeit nimmt eine dunklere Farbe an, so wie es sich ereignet, wenn dieselbe Platin allein enthält.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß das Quecksilber auf das Platin wirken, und ihm die Eigenschaft ertheilen kann, durch grünes schwefelsaures Eisen im metallischen Zustande gefällt zu werden. Die Versuche 1 und 2 beweisen, erstens: daß daß Platin eine beträchtliche Menge Quecksilber vor der Einwirkung der Salpetersäure schützen könne, und zweitens: daß das Quecksilber die Wirkung der Salpetersalzsäure verstärke. Aus den Versuchen 3, 4, 5, 6, 7, 8 ersieht man, daß das Quecksilber sich mit dem Platin so verbinden könne, daß ein Feuersgrad, bei welchem die Mischung schmilzt, jenes nicht zu verflüchtigen vermögend sey: indem sie nach dem Schmelzen noch diejenige Eigenschaft besitzt, welche als ein wesentlich charakteristisches Merkmal von der Gegenwart des Quecksilbers in einer Auflösung des Platins anzusehen ist. Der achte Versuch lehrt, daß die Wirkung des Quecksilbers auf das Platin nicht auf den metallischen Zustand beschränkt sey, sondern daß diese Metalle sich mit einer Säure, die mit dem Platin allein, eine sehr auflösliche Zusammensetzung bildet, verbinden, und ein unauflösliches dreifaches Salz darstellen können. Aus dem neunten Versuche ergiebt sich, daß das Platin eine gewisse Menge Quecksilber aufgelöst zurückhalten und seine Reduktion durch eine Substanz, welche, wenn kein Platin zugegen ist, in dieser Rücksicht sehr kräftig wirkt, verhindern

könne. Dieser Theil des Hauptsatzes, welcher der Gegenstand dieser Abhandlung ist, ist demnach bewiesen, wofern diese Versuche bei der Wiederholung durch andre Chemisten richtig befunden werden.

Einer oder zwei der angeführten Versuche, scheinen mit einigen, welche meine Abhandlung über das Palladium enthält, im Widerspruche zu stehen: denn in den hier angeführten Beispielen schützt das Platin das Quecksilber gegen die Wirkung der Salpetersäure: während beim Palladium das Quecksilber nicht allein selbst angegriffen wird; sondern auch die Auflösung des Platins in derselben Säure veranlaßt. Ich fühle diesen Einwurf sehr wohl; da ich mich aber ganz auf den gegenwärtigen Gegenstand beschränken will, so verspare ich jede andere Erörterung darüber bis auf eine andere Gelegenheit. Zu gleicher Zeit wird man es als Grundsatz in der Chemie aufstellen können; daß die stärksten Verwandtschaften diejenigen sind, welche in einer Substanz die größten Abweichungen von ihren gewöhnlichen Eigenschaften hervorbringen.

Wird ein Gemisch aus Platin und Quecksilber, das nach einer der oben angegebenen Vorschriften bereitet worden, nachdem es zusammengeschmolzen, in Salpetersalzsäure aufgelöst und nachmals durch grünes schwefelsaures Eisen gefällt; so wird selten die ganze Menge des zum Versuche angewandten Gemisches erhalten. Eine beträchtliche Menge des Platins widersteht der Wirkung des grünen schwefelsauren Eisens, und bleibt in der Auflösung zurück. Dieser Rückhalt kann als ein Ueberschuß

des Platins betrachtet werden, und läßt sich durch ein Stahlblech fällen. Man sieht hieraus, daß weniger Queck-silber fixirt worden ist, als zur gänzlichen Fällung alles Platins erfordert wird: allein in diesem Zustande kann es eine größere Menge des letzteren mit sich nehmen, als wenn es blos in eine gemischte Auflösung des Platins, welche vorher nicht so behandelt wurde, geschüttet wird. In der That dienen alle diese Versuche dazu, zu zeigen: nicht allein, daß diese beiden Metalle eine sehr beträchtliche Wirkung auf einander ausüben; sondern daß auch im Zustande ihrer Verbindung beträchtliche Abweichungen möglich sind, und daß demnach durch meine Versuche, Platin mit Quecksilber zu verbinden, Substanzen gebildet worden sind, welche sehr verschiedene Eigenschaften besitzen.

Diese Bemerkung gab mir ein Verfahren an die Hand, die Menge des vom Platin fixirten und mit ihm verbundenen Quecksilbers zu bestimmen, oder mich doch dieser Bestimmung zu nähern. Da jedoch der Versuch selten von völligem Erfolge begleitet war, so führe ich denselben mit dem innigen Bewußtseyn der Ungewißheit, welcher er unterworfen ist, an. Ich bemerkte die Zunahme des Gewichtes, welche das Platin in einigen Fällen, nachdem es mit Quecksilber behandelt und zu einem Metallkorne zusammengeschmolzen war, erhalten hatte. Diese Gewichtszunahme schrieb ich der Menge des fixirten Quecksilbers zu. Ich bestimmte hierauf, wie viel aus einer Auflösung dieses Gemisches durch grünes schwefelsaures Eisen gefällt worden, und nahm an, daß es die

ganze Menge des Quecksilbers, welche oben gefunden worden, enthalte. Wenn aber auch diese Versuche von dem vollständigsten Erfolge begleitet waren, so giebt es doch einen chemischen Grund, der uns verhindert, dieser Schätzung unsere Beistimmung zu geben. Es ist möglich und nicht unwahrscheinlich, daß sowohl ein Theil Quecksilber von dem Platin in der Auflösung könne zurückbehalten worden seyn; als daß ein Theil Platin vermittelst des Quecksilbers gefällt worden sey. Das mittlere Resultat war jedoch, daß der Niederschlag durch grünes schwefelsaures Eisen, wenn sein specifisches Gewicht etwa 16 war, aus ungefähr 17 Theilen Quecksilber, und 83 Theilen Platin bestand.

Was das Palladium betrifft, so will ich, damit man nicht glaube, daß entweder meine eignen Beobachtungen, oder die Versuche anderer mich genöthigt hätten, meine Meinung zu ändern, hinzufügen, daß ich bis jetzt noch keine Gründe angetroffen habe, welche mich, meiner Erfahrung entgegen, überzeugen könnten, daß das Palladium eine einfache Substanz sey. Da ich bei meinen eignen Versuchen so häufig die Erfahrung machte, daß die Versuche, dasselbe zu bilden, mislangen; so glaube ich gern, daß dieses auch bei gehörig geleiteten Arbeiten anderer der Fall seyn könne: allein vier glückliche Erfolge, welche nicht ins geheim erhalten wurden, sind für mich eine vollgültige Antwort auf diesen Einwurf.

Gegenwärtige Erörterungen werden zur Besiegung des Vorurtheils, welches manche beherrscht: daß bei einer erhöhten Temperatur das Quecksilber nicht eben so wie die übrigen Metalle, feuerbeständig werden könne, bei-

tragen *). Man wird in dieser Zusammensetzung kein größeres Wunder erblicken, als bei den Metalloxyden, oder beim Wasser, und genöthigt seyn, einen mittleren Pfad zwischen den Visionen der Alchimisten auf der einen, und den gleich unphilosophischen Vorurtheilen auf der andern Seite, zu wählen. Im Verfolg der eben von mir erzählten Versuche, habe ich nur solche Erscheinungen, welche meine früheren Resultate bestätigten, wahrgenommen: allein das einzige Mittel, welches ich, um einen glücklichen Erfolg zu erhalten, empfehlen kann, ist Beharrlichkeit.

Um auszumitteln, ob die Meinung von Fourcroy und Vauqelin, daß das neue Metall der Hauptbestandtheil des Palladiums sey, gegründet wäre, reinigte ich das Platin nach der von ihnen gegebenen Vorschrift: allein ich konnte in Ansehung der Leichtigkeit, mit der sich das so behandelte, oder sonst von mir angewandte Platin mit dem Quecksilber verband, keinen Unterschied bemerken.

Ich hätte noch einige andere Versuche beifügen können, um meine Behauptung, daß das Quecksilber durch das Platin fixirt werde, zu bestätigen: allein Fourcroy und Vauquelin haben dem National-Institute eine Fortsetzung ihrer Untersuchungen versprochen, und Richter sagt am Schlusse seiner Abhandlung, daß er auf diesen Gegenstand zurückkommen werde. Durch die Arbeiten solcher Männer, müssen große und wichtige Thatsachen ans Licht kommen, und ich hoffe, daß sie gegenwärtigen Gegenstand nicht von ihren Untersuchungen ausschließen

*) Man sehe die Anmerkung S. 706.

werden. Die Thatsachen, welche in dieser Abhandlung vorgetragen werden, können nicht zu scharf geprüft werden, und kein Richter kann strenger oder vollgültiger seyn, als derjenige, welche zuerst meine früheren Versuche bezweifelte. Derjenige, welcher sich der Prüfung dieser Versuche unterziehen will, muß aber ja nicht außer Acht lassen, daß auch, wofern nicht die gehörige Vorsicht gebraucht wird, die am besten angestellten Versuche dem Mißlingen ausgesetzt sind: daß ich niemals mit weniger, als 100 Gran gearbeitet habe: daß die Resultate, welche von mir aufgestellt worden sind, so einfach sie scheinen mögen; die beharrliche Arbeit mehrerer Wochen waren.

Nachschrift.

Nachdem diese Abhandlung schon abgefaßt war, hat Dr. Wollaston einige Versuche über das Platin bekannt gemacht. Er hat das Palladium in sehr geringer Menge im rohen Platin gefunden. Schon vor mehreren Jahren erwähnte er dieser Thatsache gegen mich. Noch habe ich kein Exemplar seiner Abhandlung gesehen: ich will aber hier nur bemerken, daß, wie groß auch die Menge des im natürlichen Zustande gefundenen Palladiums sey, dieses weder über die einfache, noch über die zusammengesetzte Natur desselben entscheiden könne. Nichts ist wahrscheinlicher, als daß die Natur dieses Gemisch gemacht habe, und daß es ihr besser gelungen sey, als es die Kunst nachahmen kann. In alle Fälle reicht die Amalgamation, welcher das Platin, ehe es nach Europa versendet wird, unterworfen wird, hin, die Bildung einer kleinen Menge von Palladium zu erklären.

III. Schmiedbarkeit des Zinks *).

Von den Herren Charles Hobson und Charles Sylvester, aus Sheffield ist die interessante und nützliche Entdeckung gemacht worden, daß das Zink ein wirklich schmiedbares Metall sey. Daß dasselbe bis zu einem gewissen beträchtlichen Grade laminirt werden könne, ist schon längst bekannt; aber man vermuthete nicht, daß es sich schmieden und zu Draht ziehen lasse. Sie fanden nun, daß das Zink in einer Temperatur von 210° bis 300° F. dem Hammer nachgiebt, und sich zu Draht ziehen und zu Blech schlagen läßt, wenn nur während dieser mechanischen Operationen jene Temperatur unterhalten wird. Ein Ofen oder ein hohles metallnes Gefäß, die in gehöriger Hitze erhalten werden, können zu diesem Behuf dienen, wie für Arbeiten von Stahl und Eisen die Schmiedeesse. Es zeigt sich, daß das Zink, nachdem es so geschmiedet und getrieben worden, fernerhin weich, biegsam und dehnbar bleibt, und nicht wieder zu der vorigen partialen Sprödigkeit zurückkehrt, sondern sich biegen und zu verschiedenem Behuf anwenden läßt, wozu man es bisher für ganz unfähig hielt: als zur Verfertigung von Gefäßen, zum Beschlagen der Schiffe und zu vielen andern wichtigen Erfordernissen. Ich habe eine erhabene Figur gesehen, die mit einem einzigen Schlage in dünnes Zink ausgeprägt war, und die meiner Meinung nach so erhoben war, wie sie sich in Kupfer nur irgend hätte ausprägen können.

*) Nicholson's Journal of natural Philosophy Vol. XI. (No. 44.) S. 304. G.

Nominalregister
zum
Sechsten Bande.

Berlin,
gedruckt bei Carl Friedrich Amelang.

